FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

131. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Vertriebsvertretungen im Ausland:

Schweiz	— Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel
Frankreich	— Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris V^e^
England, U.S.A. und übriges Ausland	— Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 131 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 5

Originalabhandlungen. Seite

Schleicher, A., Über Arbeit und Leistung analytischer Methoden. Mit 7 Textabbildungen 325

Strohecker, R., und **Fr. Matt,** Über die Löslichkeit und Flüchtigkeit von Aluminium in wäßrigen Lösungen bzw. im Wasserdampfstrom 334

Täufel, K., und **F. Krusen,** Über die Analytik und die natürliche Verbreitung der Citronensäure. Mit 1 Textabbildung 341

Roth, Hubert, Die chemische Bestimmung des Gammexans (des γ-Isomeren des Hexachlorcyclohexans) in technischen Produkten durch Dehydrochlorierung. Mit 1 Textabbildung 347

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Rhein. Westf. Technischen Hochschule Aachen.

Über Arbeit und Leistung analytischer Methoden.

Von

A. SCHLEICHER.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 22. Mai 1950.)

Den Anlaß zur folgenden Untersuchung gibt die immer stärker werdende Bewertung analytischer Verfahren nach ihrer Leistung. Unter dieser versteht man sowohl die Empfindlichkeit qualitativer Nachweise und die Genauigkeit quantitativer Bestimmungen wie auch die Dauer derselben. Der empfindlichere Nachweis und die genauere Methode sind diejenigen, welche größere Mengen zu erfassen vermögen, d. h. zu geringeren Konzentrationswerten des zu erfassenden Bestandteils in einer Probe vorzudringen vermögen. Der zeitliche Aufwand, der zu einer qualitativen oder quantitativen Aussage führen soll, spielte und spielt noch heute eine ganz wesentliche Triebfeder für die gesamte Entwicklung der analytischen Chemie und führte sie von den gravimetrischen Methoden zu den titrimetrischen und den heute im Vordergrund der Entwicklung stehenden physikalischen Verfahren.

Allgemeines. Faßt man die Leistung der Verfahren, wie es wohl nicht anders möglich ist, in ihrem physikalischen Sinne als die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit auf, so entsteht die Frage nach der Arbeit selbst. Was aber ist unter der Arbeit analytischer Methoden zu verstehen?

Hier bietet sich der Begriff der maximalen Arbeit an, doch ist seine Fassung zunächst noch zu weit, weil er den gesamten Energiegewinn oder -verbrauch chemischer Vorgänge betrifft, ohne daß aus ihm ohne weiteres auch die im engeren analytischen Interesse liegende Arbeit gemessen werden könnte. Diese beschränkt sich auf denjenigen Teil, der unmittelbar analytisch gewertet werden kann. Soweit sich z. B. bei den einfachen Neutralisations- und Fällungsreaktionen der grundlegende Vorgang unabhängig von den begleitenden Stoffen oder Ionen vollzieht, soweit sich also ihre Konzentration nicht ändert, kann man ihn zur Messung der analytisch genutzten Arbeit verwenden.

Dies ist aber vor allen Dingen bei den Redox-Reaktionen möglich, weil bei ihnen ein Elektronenaustausch stattfindet, der sich in Form der Stromstärke messen läßt, während man die Konzentrationsänderungen durch Potentialmessungen verfolgen kann. Mit diesen beiden Größen

sind die Arbeitsfaktoren der Kapazität und Intensität gegeben. Fügt man ihnen noch den Zeitfaktor hinzu, d. h. vollzieht man die Messung in einem zeitverbrauchenden Ablauf des Vorganges, wie dies gerade bei dieser Gruppe von Verfahren möglich ist, so muß sich auch die analytisch genutzte Leistung ermitteln lassen.

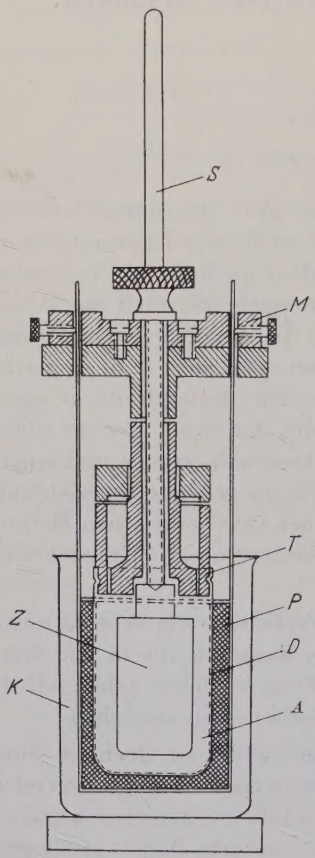


Abb. 1. Kurzschlußgerät.

Zu diesen zeitlich gebundenen Redox-Reaktionen gehören die elektrogravimetrischen Verfahren, also diejenigen der Metallfällung. In ihrer meist geübten Ausführung wird jedoch Strom von außen zugeführt, und wenn man auch bemüht ist, diese Energiezufuhr auf ein Mindestmaß zu beschränken, so ist es nur schwer möglich die Stromzufuhr so zu regeln, daß tatsächlich nur das Notwendigste an ihm zur Wirkung kommt. Daher boten sich die Verfahren der „inneren Elektrolyse" als die am ehesten geeigneten zur Durchführung der geplanten Messungen an. Bei ihnen wird der analytisch zu wertende Vorgang im Innern eines kurzgeschlossenen galvanischen Elementes realisiert. Nachdem eine geeignete Apparatur geschaffen wurde, erwies sich von einer größeren Zahl von Metallen das Kupfer als dasjenige, an dessen Fällung sich, wie unten beschrieben, die Messung am besten durchführen läßt. Insbesondere zeigte sich, daß seine galvanoanalytische Fällung den geringsten inneren Widerstand besitzt. Weiterhin ergab sich, daß bei ihm zweckmäßig vom Vorbild des bekannten DANIELL-schen Elementes mit dem Kupfer-Zink-Elektrodenpaar insofern abgewichen werden kann, als nicht die Kombination Kupfer in Kupfersulfatlösung und Zink in Zinksalzlösung, sondern Zink in Salzsäure zu verwenden ist, weil sie den Vorteil einer kürzeren Fällungsdauer besitzt.

I. Die *Apparatur* und die *Fällungsvorschrift*[1].

A. Die *Apparatur*. Sie wurde in ihrer ursprünglichen Ausführung bereits geschildert[2], für den vorliegenden Zweck wurde die Apparatur jedoch in zwei gesonderte Geräte, das Kurzschluß- und das Universalgerät aufgespalten.

[1] Chemie-Ingenieur-Technik **1**, 11 (1950).
[2] Vgl. diese Z. **130**, 425 (1950).

1. Das *Kurzschlußgerät.* Dieses ist in der beigefügten Skizze (Abb. 1) wiedergegeben. In ihr bezeichnet *Z* eine Zinkanode von 22 mm Durchmesser und 38 mm Höhe. Sie ist durch Verschraubung mit einer Messingstange *S* verbunden, die ihrerseits nichtleitend an der senkrechtstehenden Achse eines kleinen Rührmotors befestigt ist. *T* bezeichnet einen Träger aus Mipolam, der auf dem Kopf der Zinkanode ruht und an welchem durch eine Ligatur in einer Nute eine Dialysierhülse *D* befestigt ist. Der nach oben gefäßförmig ausgebildete Träger hat einen Deckel, der so aufgesetzt ist, daß entweichende Gase seitwärts austreten können und der es gestattet, durch kurzes Hochheben desselben die Anolytflüssigkeit *A* in die Hülse und damit an das Zink zu bringen. Die engen Zulaufkanäle lassen Gase, Dämpfe und mitgerissene Tropfen austreten, von denen die letzteren sich in dem räumlich weiteren Teil des Trägers kondensieren bzw. in ihm zurückgehalten werden können. Oberhalb des Trägers befindet sich eine Mipolamplatte, auf welcher eine Messingbrücke nichtleitend verschraubt ist. Durch die Bohrungen in der Platte und der Brücke lassen sich die Zuführungsdrähte einer Platinnetzkathode *P* befestigen, leitend verbunden mit *M*, welche die Dialysierhülse in geringem Abstand, auch nach unten, umgibt. An der Motorachse frei hängend läßt sich das Elektrodenpaar in einen von unten heraufgehobenen Becher tauchen, welcher den Katholyt *K* enthält. Dieser läßt sich durch eine ebenfalls nachgeschobene Heizplatte erwärmen bzw. auf Temperatur halten. Eine geriffelte Schraube sichert des weiteren den Kontakt der Brücke mit dem Messingstab bzw. der Anode.

2. Das *Universalgerät.* Zur Ausführung der Messungen während der Elektrolyse diente ein zweites Gerät, das Universalgerät, welches sich von dem Kurzschlußgerät dadurch unterscheidet, daß das Elektrodenpaar selbst nicht rotiert, sondern das Becherglas, welches sich mit dem Katholyt auf einem beheizten Teller befindet. Die Messingbrücke befindet sich seitwärts an einem Stativstab befestigt und ist selbst unterbrochen. Die Zuführungsdrähte der Kathode, sowie der tragende Messingstab sind rechtwinklig abgebogen und führen getrennt zu jener. Diese Anordnung ermöglicht die Einschaltung eines Amperemeters zwischen die Elektroden und die Messung der Potentiale an beiden.

B. Die *Fällungsvorschriften.* Diese wurden bereits geschildert[1].

Zur Fällung wurden nur jeweils 167 mg Kupfer als Sulfat vorgelegt. Die Fällung war zumeist in 4—5 min beendet.

Die bei einer Reihe von Wiederholungen des Versuchs erhaltenen Kupfermengen stehen in guter Übereinstimmung zueinander.

II. Die *Messungen.*

A. Der *stoffliche* Verfolg. Folgende Bilanz gibt Aufschluß über die vorhandenen Stoffe und ihre Verteilung in den beiden Elektrolyten. Die Gehalte werden in *Äquivalenten* angegeben.

Tabelle 1.

Vor der Elektrolyse.		*Nach der Elektrolyse.*	
Anolyt:	Katholyt:	Anolyt:	Katholyt:
Cl^- : 0,01045	Cu^{++}: 0,00526	Zn^{++} : 0,0098	0,00158
H^+ : 0,01045	SO_4^{--}: 0,05626	H^+ : 0,00280	0,0570
	NO_3^-: 0,0045	SO_4^{--}: 0,00210	0,05416
	H^+ : 0,0555	Cl^- : 0,01045	nicht meßbar
Summe der Kationen:	0,0607	NO_3^- : 0,0001	0,0044
Summe der Anionen:	0,0607	Summe der Kationen:	0,01265 0,05858
		Summe der Anionen:	0,01260 0,05856

[1] Vgl. diese Z. **130**, 425 (1950).

Tabelle 2. *Wanderung der verschiedenen Ionen während der Elektrolyse.*

Änderungen im Anolyt:	Änderungen im Katholyt:
Kationen:	Kationen:
H^+ : — 0,00765	Cu^{++}: — 0,00526
Zn^{++}: + 0,00980	Zn^{++}: + 0,00158
	H^+ : + 0,00150
+ 0,0022	+ 0,0022
Es sind 0,0022 Äq. Kationen hinzugekommen.	Es sind 0,0022 Äq. Kationen verschwunden.
Anionen:	Anionen:
SO_4^{--}: + 0,0021	SO_4^{--}: — 0,0021
NO_3^- : + 0,0001	NO_3^- : — 0,0001
+ 0,0022	— 0,0022
Es sind 0,0022 Äq. Anionen hinzugekommen.	Es sind 0,0022 Äq. Anionen verschwunden.

Die Konzentration hat sich also im Anolyt um 0,0022 Äq. verstärkt, im Katholyt um denselben Betrag verringert. Die ausgefallenen 0,00526 Äq. Kupfer sind im Katholyt durch 0,00158 Äq. Zink und 0,00150 Äq. Wasserstoff ersetzt worden. 0,0022 Äq. fehlen. Im Anolyt sind 0,00765 Äq. Wasserstoff durch Zink ersetzt worden.

Diese Bilanz ist bezüglich des Verbleibs der Wasserstoff- und der Nitrationen unvollständig. Erstere werden zum Teil an der Kathode oxydiert und, wie auch an der Anode, freigesetzt. Die Oxydation erfolgt durch die zugesetzten NO_3^--Ionen, die übrigen entweichen in Gasform. Die Menge dieser ließ sich nicht messen, sie kann aber durch Berechnung in etwa ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, daß der notwendige Zusatz an Salpetersäure rein empirisch ermittelt und so bemessen wird, daß er ausreicht, um eine vorzeitige Bildung von gasförmigem Wasserstoff zu vermeiden, da diese die gleichförmige Abscheidung des Kupfers verhindert. Dabei wird die Reduktionsstufe der salpetrigen Säure durchschritten und NO gebildet. Man kann dies gelegentlich bei Gegenwart von Fe^{++} an der Bildung des braunen $Fe(NO)SO_4$ erkennen.

Um über die Größenordnung der anodisch freigesetzten Menge Wasserstoff Aufschluß zu erhalten, wurden in einem besonderen Versuch die folgenden Werte gefunden:

Äquivalente Zn^{++}	im Anolyt	: 0,00406
	im Katholyt	: 0,00158
	zusammen	: 0,00564
Äquivalente Cu^{++}	entladen	: 0,00526
	Differenz	: 0,00038 Äquivalente Wasserstoff.

Diese entsprechen 17 n-ml H_2.

Die Menge freigesetzten Wasserstoffs ist durchaus nicht gleichbleibend, sondern hängt stark von dem Zustand der Anode ab. Ist diese etwa schon

stark abgenutzt, so ist die Menge Wasserstoff wesentlich größer. Je mehr man sich dem inneren Kern, also dem inhomogen erstarrten Teil der Anode nähert, um so mehr wird dieses Metall rein chemisch aufgelöst. Man findet dann vielfach kleine schwarze Krystallflitter von Zink am Boden des Diaphragmas, ein Zeichen dafür, daß Zink abbröckelt. Es ist dies um so mehr der Fall je weniger freie Säure im Anolyt übrigbleibt. Es zeigte sich auch, daß bei stark abgenutzten Anoden die völlige Kupferfällung wesentlich länger dauerte, es sei denn, daß man die Säurekonzentration von 1 : 20 auf 1 : 10 erhöht.

Aus den Äquivalenten an H^+ läßt sich auch die Orientierung und die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette an der Hülse errechnen. Bezüglich der Normalität an H^+ war der Katholyt vor der Elektrolyse 0,37, nachher 0,38 n, während der Anolyt vorher 0,523 und nachher 0,14 Normalität zeigte. Es findet also während der Elektrolyse ein Wechsel der Vorzeichen statt. Die Größe der elektromotorischen Kräfte ist im Vergleich zu denjenigen an den Metallelektroden verschwindend klein und ihre Berechnung auch nicht exakt durchzuführen.

B. Der *elektrochemische* Verfolg.

Dieser bestand in der Messung der Kathoden- wie auch der Anodenpotentiale und derjenige der Stromstärke nach der Zeit. Die Durchführung der ersteren geschah wie gewohnt unter Hinzunahme einer Hilfselektrode (EK = 0,2862 V) nach dem Poggendorfschen Verfahren. Zur Messung der Potentiale diente die Anordnung des Universalgerätes.

a) Die *Kathodenpotentiale.*

Die gemessenen Werte sind in Tab. 3 und im Diagramm a wiedergegeben.

Tabelle 3.

t in min	0,1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ε in Volt	0,286	0,277	0,250	0,214	0,121	0,167	0,156	0,149	0,144	0,144	0,150

Das hohe Anfangspotential wurde aus der bekannten, vorgelegten Kupfer-Ionenkonzentration berechnet. Aus diesen Werten folgt die „Fällungskurve", d. h. der Fortschritt der prozentualen Fällung mit der Zeit, siehe Tab. 4 und Diagramm b.

Bei der Potentialberechnung wurde eine Temperatur von 363° C absolut zugrunde gelegt.

Der Wert von $\varepsilon = 0{,}140$ wurde nicht erreicht, da das Potential vorher wieder anstieg (siehe Diagramm a). Diese Art der

Tabelle 4.

t in min	ε in Volt	$\Delta\varepsilon$ in Volt	% Cu gefällt
0,0	0,286	0,036	0,00
2,3	0,246	0,036	90,00
3,1	0,210	0,036	99,00
4,4	0,174	0,036	99,90
	0,140	0,036	99,99

Berechnung läßt eine Ermittlung des prozentualen Fortschreitens der Fällung im Bereich von 0 bis 90% nicht zu.

Die Kurve, deren Neigung die Geschwindigkeit der Fällung in jedem Zeitpunkt angibt, lehrt, daß die größte Menge schon während der ersten Minuten ausfällt, was man auch an der Entfärbung der Lösung feststellen

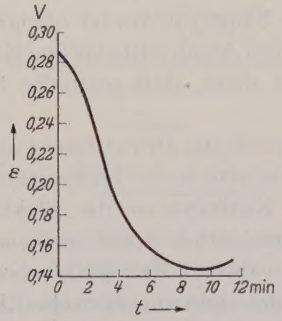


Abb. 2. Diagramm a.

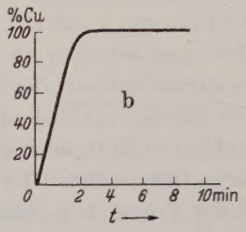
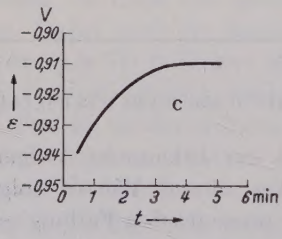


Abb. 3. Diagramm b.

kann. Die letzten Anteile benötigen eine wesentlich größere Dauer. Eine 100%ige Fällung ist danach nicht möglich.

b) Die *Anodenpotentiale.*

Gegenüber der Messung der Kathodenpotentiale ist diejenige der Lösungselektrode wesentlich unsicherer, man erhält von Versuch zu Versuch kaum eine Übereinstimmung, nur der allgemeine Verlauf ist der gleiche (siehe Diagramm c). Nach etwa 3 min wird ein konstanter Wert



Akb. 4. Diagramm c.

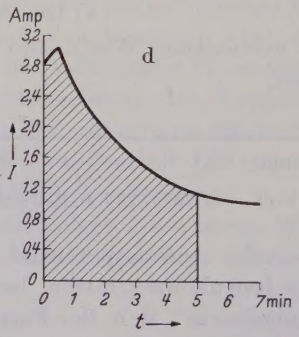


Abb. 5. Diagramm d.

erreicht, so daß man den Eindruck gewinnt, als ob nach dieser Zeit der Lösungsvorgang beendet sei. Dem ist jedoch nicht so; wie frühere Versuche[1] zeigten, kann man die völlige Kupferfällung auch mit einer gesättigten Zinksalzlösung als Anolyt durchführen; sie benötigt aber eine wesentlich längere Dauer.

[1] Z. Elektrochem. **50**, 2 (1944).

c) Die *Stromstärkemessung.*

Die Stromstärke-Zeitkurve. Diagramm d und Tab. 5 geben die Änderung der Stromstärke während der Fällung wieder.

Tabelle 5.

t in min	I in Ampere	t in min	I in Ampere
0,0	2,70	4,5	1,25
0,5	2,90	5,0	1,20
1,0	2,40	5,5	1,15
1,5	2,10	6,0	1,10
2,0	1,95	6,5	1,06
2,5	1,80	7,0	1,02
3,0	1,60	8,0	0,97
3,5	1,45	9,0	0,96
4,0	1,35	12,0	0,90

Wie aus der Tabelle und dem Diagramm zu ersehen ist, beginnt die Stromstärke bei etwa 2,70 A., steigt dann während der ersten halben Minute etwas an, um danach stark abzufallen. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung im Widerstand der Dialysierhülse bzw. in der Verzögerung der Sättigung ihrer Wandungen mit dem Anolyt. Die Hülsen wurden, da sie kaum einen Verbrauch aufweisen und zu ungezählten Versuchen der gleichen Art immer wieder verwendbar sind, unter Wasser aufbewahrt. Obgleich ihre Wandungen sehr dünn sind, mag es immerhin $^1/_2$—1 min dauern bis sie mit dem Elektrolyt getränkt sind. Eine frühere Deutung, welche den Stromstärkeanstieg einem Konzentrationsausgleich der Wasserstoff-Ionen von Anolyt und Katholyt zuschrieb, ist nicht mehr stichhaltig, wie obige Messungen der Normalitäten an H^+ zeigen. Außerdem zeigt der Anfangsverlauf ein von Versuch zu Versuch wechselndes Bild.

d) Berechnung des *kathodisch entladenen Wasserstoffs.*

Die Stromstärke-Zeitkurve gibt die Möglichkeit zur Ermittlung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs. Die in Diagramm 4 schraffierte Fläche stellt die Gesamtmenge an Coulomb während der Elektrolyse dar. Dies ist:

$$Q = \int_{t_0}^{t} I \cdot dt$$

worin I die Stromstärke und t die Zeit in Sekunden angibt. Dividiert man diesen Ausdruck durch 96490, so erhält man die geflossene Strommenge in Farad (F):

$$F = \frac{\int_{t_0}^{t} I \cdot dt}{96490} .$$

Da 1 Farad 1 Grammäquivalent ausscheidet, da weiter außer Kupfer und Wasserstoff keine Kationen abgeschieden werden und da die abgeschiedene Kupfermenge bekannt ist, läßt sich der an der Kathode entladene Wasserstoff berechnen.

Diese Berechnung wurde im Folgenden für eine Gesamtdauer der Elektrolyse von 5 min durchgeführt. Die Größe von Q läßt sich durch Auszählen der cm^2 der Fläche ermitteln. Die Zahl derselben beträgt 23,51. Da jedes $cm^2 = 0{,}4 \cdot 60 = 24$ Coulombs, so entsprechen die ausgezählten 23,51 cm^2 565 C bzw. 0,00586 Farad. Bringt man von diesen die ermittelten Äquivalente Cu in Abzug (0,00526), so verbleiben $6 \cdot 10^{-4}$ Äquivalente H^+, welche 26 n-ml H_2 entsprechen. Ein großer Teil derselben wird aber durch Oxydation beseitigt, tritt also nicht in Gasform auf.

III. Die Formulierung der *analytisch genutzten Arbeit und Leistung.*

A. Die analytisch genutzte *Arbeit.* Sie folgt aus dem Produkt der aufgewandten Coulombs und dem Spannungs- bzw. Potentialgefälle. Ihr Wert ist also in Volt-Coulomb auszudrücken. Da sich aber beide Größen mit der Zeit ändern, ist die geleistete Arbeit nach einer Integrationsformel zu berechnen. Bezeichnen C die aufgewandten Coulombs und ε_0 und ε_5 die bei 0 bzw. 5 min Dauer bestehenden Potentiale, so ist die geleistete Arbeit A_g:

$$A_g = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_5} C \cdot d\,\varepsilon \; V\text{-}C.$$

Sie ist graphisch in Diagramm e dargestellt und umfaßt die Fläche, welche von den gestrichelten Geraden und der Kurve eingeschlossen wird. Die Konstruktion dieser „Arbeitskurve" erfolgt gemäß den Tab. 3 und 4. Man sieht wieder, daß während dieses Zeitraums die 100%ige Fällung nicht erreicht wird. Der beobachtete Endwert entspricht einer 99,88%igen Abscheidung an vorhandenen Cu^{++}-Ionen.

B. Die analytisch genutzte *Leistung.* Diese ergibt sich in durchaus analoger Weise aus der beobachteten Stromstärke und dem zugehörigen Potentialgefälle in Volt-Ampere oder Watt, gemäß den Tab. 3 und 5. Die graphische Darstellung gibt Diagramm f. Die von der Kurve und den gestrichelten Geraden eingeschlossene Fläche entspricht der Leistung. Formelmäßig ist L_g:

$$L_g = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_5} I \cdot d\,\varepsilon \; W.$$

Sie umfaßt die für die Abscheidung des gesamten Kupfers und Wasserstoffs aufgewandte Leistung.

Ein rechnerischer Vergleich der eingeschlossenen Fläche mit derjenigen der Arbeit ist nicht möglich, da die Messung des Potentials und der

Stromstärke nicht gleichzeitig erfolgte. Infolgedessen ist auch eine Errechnung des Leistungswertes für die Kupferabscheidung allein nicht möglich. Es ist aber anzunehmen, daß die vorwiegende Entladung von Wasserstoff-Ion nach etwa 4 min Dauer beginnt. Bis zur sichtbaren Freisetzung von Wasserstoff, ist die Beendigung der Depolarisation und

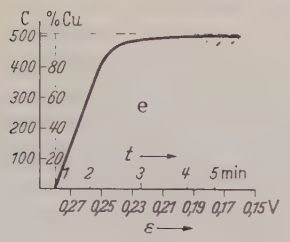


Abb. 6. Diagramm e.

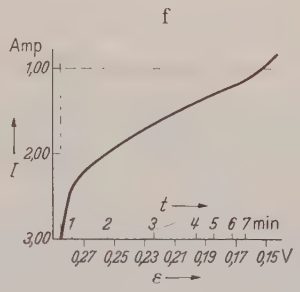


Abb. 7. Diagramm f.

die Überwindung der Überspannung an Kupfer abzuwarten. Bei etwa 4 min liegt auch der Wendepunkt der Kurve.

Die „Leistungskurve" selbst bezeichnet in ihrer Neigung die Änderung des Potentials mit der Stromstärke, sie entspricht in ihrem Verlauf der Änderung des „inneren Widerstandes" des studierten galvanischen Elementes. Wie man sieht, ist er anfänglich gering, um dann zu einem höheren, konstanten anzusteigen. Nach dem Wendepunkt biegt er wieder zu geringeren Werten ab.

Der innere Widerstand $W_i = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta i}$ Ω.

Zusammenfassung.

Der Begriff der „analytisch genutzten Arbeit" wird aus demjenigen der maximalen Arbeit abgeleitet, ihre Größe wird bei der Durchführung einer Kupferbestimmung durch innere Elektrolyse gemessen bzw. errechnet. Aus ihr und dem Zeitverbrauch wird die „analytisch genutzte Leistung" ermittelt, welche die Faktoren des „Leistungsgesetzes" enthält. Aus ihm folgt der „innere Widerstand" des analytisch genutzten Vorganges.

Prof. Dr. A. Schleicher, Institut f. anorg. Chemie u. Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 57.

Aus dem Städtischen Lebensmitteluntersuchungsamt und Institut für Lebensmittelchemie Gelsenkirchen.

Über die Löslichkeit und Flüchtigkeit von Aluminium in wäßrigen Lösungen bzw. im Wasserdampfstrom.

Von

R. Strohecker und Fr. Matt.

(Eingegangen am 11. April 1950.)

R. Strohecker und E. Sierp[1] stellten fest, daß verschiedene Metalle im Wasserdampfstrom, wenn auch nur in Spuren, flüchtig sind. Im allgemeinen zogen die Verfasser zum Nachweis der Metalle das Dithizon-Verfahren heran, nur im Falle des Aluminiums wurde von der empfindlichen Fluorescenz Gebrauch gemacht, die das Aluminium mit Morinlösung gibt. Es schien nun interessant, einerseits die Frage zu klären, in welcher Form das Metall übergeht, andererseits festzustellen, ob zwischen Destillation und dem Auskochen in wäßrigen Lösungen nennenswerte Unterschiede bestehen, die einerseits die Beantwortung ermöglichen, ob beim Genuß nennenswerte Mengen Aluminium in die Speisen gelangen und andererseits Aufschluß über die katalytische Wirkung von destillierten Wässern geben. Hinzu kommt, daß Metallspuren katalytisch wirken können und somit in der Industrie nicht ohne Einfluß auf chemische Vorgänge sein werden. Um einen Überblick zu erhalten, in welcher Größenordnung Aluminiumspuren in normaler, aber nicht zu vermeidender Weise in Speisen gelangen bzw. in Exkrementen ausgeschieden werden, seien hier einige Ausführungen eingeschoben.

Nach Josef Wührer[2] trat durch Fütterungsversuche mit verschiedenen Aluminiumverbindungen in den Organen und Geweben der Versuchstiere keine Erhöhung des Aluminiumgehaltes auf. K. B. Lehmann[3] ist der Ansicht, daß dem Körper täglich 240—275 mg Aluminium zugeführt werden, ohne daß Schädigung beobachtet wurde. Auch die zahlreichen Untersuchungen von Stendel, Massatsch, Blumenthal, Fischler, Schwaibold und Lehmann[4], sowie die Feststellungen des ehemaligen Reichsgesundheitsamtes[5] haben ergeben, daß Gesundheitsschädigungen u. a. auch Krebserscheinungen durch Aluminiumverbindungen nicht bedingt sein können. Von Fellenberg[6] befaßte sich mit Untersuchungen über den Gebrauch von Aluminium-Kochgeschirren vom hygienischen Standpunkt aus. Nach seinen Angaben gelangen durch

[1] Diese Z. **128**, 392 (1948).
[2] Z. Unters. Lebensmitt. **74**, 366 (1937).
[3] Handbuch der Lebensmittelchemie I, 667 (1933).
[4] Handbuch der Lebensmittelchemie VIII/1, 88 (1939).
[5] Handbuch der Lebensmittelchemie IX, 79 (1942).
[6] Z. Unters. Lebensmitt. **63**, 634 (1932).

Lebensmittel täglich etwa 5—10 mg und außerdem bei Benutzung von Aluminiumkochgeschirren etwa 8—10 mg Aluminium in den Körper. Der amerik. Forscher TAYLOR[1] stellte gleichzeitig die Unschädlichkeit des Aluminiums fest, soweit nicht mehr als 0,5 g am Tage aufgenommen werden.

In den Versuchen erfolgte die Bestimmung des Aluminiums durch Fällungs- oder colorimetrische Methoden, nur SKOULAR-FLORENCE I[2] ermittelte die Aluminiumwerte spektographisch. Nach diesen spektrographischen Messungen lag die Aluminium-Zufuhr pro Tag zwischen 0,014 und 0,030 mg je kg Körpergewicht. Bei den untersuchten Kindern wurden 3—29% des zugeführten Aluminiums im Harn bzw. noch größere Mengen im Stuhl ausgeschieden.

Wir haben bei unseren Versuchen das Aluminium mit Hilfe der Fluorescenz aluminiumhaltiger Morinlösungen erfaßt, wie es schon von R. STROHECKER und E. SIERP vorgeschlagen worden ist. Wir gingen bei unseren Versuchen folgendermaßen vor:

Experimenteller Teil.

Zuerst wurde das Verhalten des Aluminiums gegenüber verschiedenen Flüssigkeiten, wie Leitungswasser, dest. Wasser, 1%ige Kochsalzlösung, ½%ige Essigsäure-, ½%ige Weinsäure-, ½%ige Citronensäure- und ½%ige Oxalsäure-Lösung untersucht. Anschließend wurden die Versuche im Wasserdampfstrom durchgeführt. In beiden Fällen gelangten dünne Aluminiumbleche von der Größe 6 × 2 cm, also mit einer Angriffsfläche von je 24 cm^2 in Anwendung. Wir untersuchten zunächst die Frage: Wieviel Aluminium löst sich in der betreffenden Flüssigkeit und wieviel Aluminium geht dabei gleichzeitig flüchtig?

Nach gründlichem Reinigen und Entfetten mit Äther wurde je 1 Aluminiumblech in einen 250 ml-Stehkolben gebracht, mit 250 ml Flüssigkeit übergossen und ein Kolben mit offener Flamme unbedeckt, der andere am Rückflußkühler 13 min im Sieden gehalten. Dabei blieb am Rückflußkühler das Volumen erhalten, während es im anderen Falle abnahm. Um die in Lösung gegangenen Aluminiumspuren zu ermitteln, wurden von dem zur Lösung verwendeten Wasser 10 ml nach der beschriebenen Methode auf Aluminium untersucht. Anfänglich wurde bei dem offenen Kolben von dem verbliebenen Rest 10 ml Flüssigkeit abpipettiert, während später auf 250 ml wieder aufgefüllt wurde. Man erhielt so vergleichbare Werte. Die herausgenommenen 10 ml Flüssigkeit wurden mit 1 ml alkoholischer Morinlösung (0,1%ig) versetzt, mit Essigsäure auf einen p_H-Wert von etwa 3,3 gebracht, kurz geschüttelt und in einem mit Normalschliff versehenen Reagensrohr unter der Ultralampe beobachtet. Da nun die Fluorescenz von dem p_H-Wert der essigsauren Lösung abhängig ist[3],

[1] Bull. U.S.A. Dept. of Agricul. 1914, 103. — Handbuch der Lebensmittelchemie I, 667.

[2] Z. Unters. Lebensmitt. 79, 491 (1940).

[3] Vgl. FRESENIUS, R., und G. JANDER: Handbuch der Analyt. Chemie, Dritter Teil, Band III, S. 307, 336.

wurden sämtliche Resultate mit Ausnahme von Leitungswasser und Kochsalzlösung unter der Quarzlampe bei einem p_H-Wert von etwa 3,3 ermittelt. Die Einstellung des p_H-Wertes erfolgte durch Zugabe von 25%iger Essigsäure in Mengen von 0,08—0,1 ml und eventueller Abstumpfung mit Na-Acetat.

Beim Leitungswasser erfolgte die Ermittlung bei p_H 4,1 und bei der Kochsalzlösung bei p_H 6,5. Beim letzten p_H-Wert trat beim Ansäuern mit Essigsäure die Pufferwirkung des entstehenden Na-Acetates störend in Erscheinung, so daß die Löslichkeit des Aluminiums in der Kochsalzlösung nicht sehr genau ermittelt werden konnte.

In derselben oben beschriebenen Weise wurden Vergleichslösungen mit Aluminiumsulfat hergestellt, die steigende Mengen Aluminium enthielten. Die Vergleichslösungen wurden durch Lösen von 1,235 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ zu 100 ml und Verdünnen von 10 ml dieser Lösung auf 1000 ml hergestellt. 1 ml dieser Lösung entspricht 10 γ Aluminium. Nochmaliges Verdünnen von 1 ml der Lösung auf 10 ml ergibt Lösungen mit 1 γ Aluminium je ml. Auf diesem Wege konnten alle nötigen Vergleichslösungen von 1—25 γ hergestellt werden. Die 1—2 γ enthaltenden Lösungen sind ohne Ausflockung längere Zeit haltbar, während größere Konzentrationen sehr schnell ausflocken. Zwar lösen sich nach dem Schütteln die Flocken auf, jedoch hinterbleiben trübe Lösungen, die unbrauchbar sind. In Gegenwart von Aluminiumspuren zeigt Morin bei diffusem Licht keine Veränderung, nur ein schwach gelblicher Schimmer ist sichtbar, dagegen zeigt sich unter der Ultralampe eine deutliche Fluorescenz, die die Bestimmung ermöglicht.

Um nun die Abhängigkeit der Intensität der Fluorescenz vom p_H-Wert zu erkennen, wurden 6 Lösungen von je 10 ml H_2O mit je 10 γ Aluminium hergestellt. Die einzelnen Lösungen wurden mit 20%iger Essigsäure bzw. vergleichsweise mit 25%iger Salzsäure verschieden stark angesäuert, wobei Na-Acetat zur Abstumpfung diente. Tab. 1 zeigt folgende Ergebnisse:

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Fluorescenz vom p_H-Wert bei der Bestimmung von 10 γ Aluminium in 10 ml H_2O.*

Nr.	Säurezugabe	pH	Stärke der Fluorescenz	Bemerkungen
1	0,1 ml 25%ige Salzsäure	-	keine Fluorescenz	klare Lösung
2	0,1 ml Salzsäure + Na-acetat	6,36	schwache Fluorescenz	Gelbfärbung bei natürl. Licht
3	0,02 ml 20%ige Essigsäure	3,3	schwache Fluorescenz	klare Lösung
4	0,1 ml 20%ige Essigsäure	3,0	starke Fluorescenz	klare Lösung
5	0,1 ml Essigsäure + Na-acetat	4,3	schwache Fluorescenz	Gelbfärbung bei natürl. Licht
6	1 ml 20%ige Essigsäure	2,7	sehr starke Fluorescenz	klare Lösung

Die Tabelle zeigt deutlich die Zunahme der Intensität der Fluorescenz bei sinkendem p_H-Wert bzw. steigender Acidität (Essigsäure). Bei Behandlung mit Na-Acetat vertieft sich bei natürlichem Licht die Gelbfärbung der Lösung, wogegen unter der Quarzlampe eine Abnahme der

Fluorescenz zu verzeichnen ist. Die Abstumpfung mit Na-Acetat beeinträchtigt wegen der entstehenden Gelbfärbung die grünliche Fluorescenz und kann deshalb zu falschen Resultaten führen.

Woher kommt nun die Gelbfärbung der Lösung? Es war auffallend, daß stets beim Abstumpfen des p_H-Wertes durch Na-Acetat die Farbvertiefung entstand. Es lag daher die Vermutung nahe, daß das Kation die Ursache sein könnte. Um dies zu prüfen, wurden 6 Reagensgläser mit je 10 ml destilliertem Wasser gefüllt. Davon wurde ein Reagensglas mit 25%iger Salzsäure stark angesäuert und mit 1 ml Morinlösung versetzt. Es trat keine Gelbfärbung ein. In einem zweiten Reagensglas wurde die Lösung mit Natronlauge (10%ig) alkalisch gemacht. Sie ergab mit Morin eine intensive Gelbfärbung. Ebenso zeigten sämtliche Lösungen, die mit 0,1 ml 20%iger Essigsäure angesäuert und mit Natriumacetat, Bleiacetat oder Cadmiumacetat versetzt wurden, intensive Gelbfärbungen. Die Intensität der Gelbfärbung konnte durch Erniedrigung des p_H-Wertes wieder geschwächt bzw. fast beseitigt werden, ein Zeichen, daß die Gelbfärbung nicht nur von der Anwesenheit eines Kations, sondern auch vom p_H-Wert der Lösung abhängig ist. Die Intensität der Gelbfärbung nimmt mit steigendem p_H-Wert zu.

Wir haben bei unseren Versuchen so gearbeitet, daß wir auf die Gelbfärbung keine Rücksicht nahmen und die Ablesung bei einem p_H-Wert von annähernd 3,3 vornahmen. In Ausnahmefällen wo der p_H-Wert von 3,3 durch Essigsäure nicht zu erreichen war, wie beim Versuch mit Leitungswasser und Kochsalzlösung, wurde bei höherem p_H-Wert unter der Ultralampe gearbeitet. Aus diesem Grunde ist die Genauigkeit dieser Versuche etwas geringer.

Die Versuche wurden nun in der oben beschriebenen Weise durchgeführt; die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Gelöste bzw. verflüchtigte Aluminiummengen bei Kochversuchen mit Aluminiumblechen (6×2 cm) in verschiedenen Flüssigkeiten.*

Nr.	Lösungsmittel	Rückflußkühler a	Offener Kolben b	Differenz zwischen a und b
1	Leitungswasser	475 γ	375 γ	100 γ
2	0,5%ige Weinsäurelösung	150 γ	112,5 γ	37,5 γ
3	0,5%ige Essigsäurelösung	125 γ	86 γ	39 γ
4	Destilliertes Wasser	25 γ	20 γ	5 γ
5	1%ige Kochsalzlösung	22,5 γ	20 γ	2,5 γ
6	0,5%ige Citronensäurelösung	22,5 γ	20 γ	2,5 γ
7	0,5%ige Oxalsäurelösung	5 γ	2,5 γ	2,5 γ

Aus der Tabelle ergibt sich, daß das verwendete Leitungswasser unter den untersuchten Flüssigkeiten das größte Lösungsvermögen aufweist. Während von Leitungswasser 475 γ Aluminium (berechnet auf 250 ml

Flüssigkeit mit 13 min Kochzeit) gelöst wurden, waren es bei Kochsalzlösung 22,5 γ, bei Essigsäure 125 γ, bei Citronensäure 22,5 γ und bei Oxalsäure 5 γ. Es hat den Anschein, als ob sich auf dem Aluminiumblech mit Ausnahme des Leitungswassers eine Schutzschicht bildet, die das Metall vor weiterem Angriff schützt. Vergleicht man die Zahlen des offenen Kolbens mit den am Rückflußkühler ermittelten Zahlen, so liegen die ersteren Zahlen niedriger. Es ist dies so zu erklären, daß Spuren im offenen Kolben mit Wasserdampf flüchtig gehen und dem Gleichgewicht entzogen werden. Die flüchtigen Aluminiummengen betragen bei Leitungswasser 100 γ, bei Oxalsäure nur 2,5 γ.

Bei dem verwendeten Leitungswasser handelt es sich um ein hartes Wasser, das aggressive Kohlensäure enthält und einen sehr hohen Sulfatgehalt aufweist, worauf sehr wahrscheinlich das hohe Lösungsvermögen des Leitungswassers zurückzuführen ist.

Die Zusammensetzung des verwendeten Leitungswassers ergibt sich aus Tab. 3.

Tabelle 3. *Zusammensetzung des verwendeten Leitungswassers.*

in 1 Liter	mg	in 1 Liter	mg
Abdampfrückstand	268,00	Aggressive Kohlensäure . .	14,00
Glührückstand	188,00	Freies Chlor	0
Chloridgehalt	28,40	CaO	115,00
Sulfatgehalt	131,60	MgO	40,00
Gebundene Kohlensäure .	53,90	Härte des Wassers D.H.	17,10
Freie Kohlensäure	22,00		

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß Aluminium durch Leitungswasser, dem üblichen Lösungsmittel, in erheblicher Menge gelöst wird. Berechnet man nun den Verlust von Aluminium auf einen mittleren Aluminiumtopf mit einem Durchmesser von 24 cm und einer Höhe von 15 cm, so ergibt sich bei einer Kochzeit von 13 min und einer Flüssigkeitshöhe von 13 cm folgendes Bild:

Tabelle 4.

Nr.	Lösungsmittel	Gelöste Aluminiummenge	Nr.	Lösungsmittel	Gelöste Aluminiummenge
1	Leitungswasser.	28,34 mg	4	1%ige Kochsalzlösung .	1,34 mg
2	0,5%ige Weinsäurelösung	8,95 mg	5	0,5%ige Oxalsäurelösung .	0,29 mg
3	0,5%ige Essigsäurelösung	7,46 mg			

Die Tabelle zeigt eindeutig, daß das Lösungsvermögen von Aluminium in Wasser, das immerhin nennenswert ist, durch die Verwendung von Weinsäure, Essigsäure, Kochsalz und Oxalsäure erheblich herabgedrückt wird.

Untersuchung der Flüchtigkeit des Aluminiums in Wasserdampfstrom.

In einer zweiten Versuchsreihe befaßten wir uns mit der Flüchtigkeit des Aluminium-Metalles im Wasserdampfstrom. Dabei zogen wir die von R. Strohecker und E. Sierp verwendete Apparatur heran. Wir ermittelten das Aluminium in der oben beschriebenen Weise, nachdem wir die Destillationsapparatur auf Aluminium-Freiheit geprüft hatten. Das Aluminiumblech wurde in der Apparatur so aufgestellt, daß es nur von Wasserdämpfen umspült wurde. Es wurden jeweils 250 ml Flüssigkeit in den Destillationskolben gegeben und 50 ml Destillat aufgefangen. Nach jeder Bestimmung wurde die Apparatur auf Aluminiumfreiheit geprüft. Die Destillationsdauer wurde so eingerichtet, daß 50 ml in etwa 13 min übergegangen waren. Von dem durchgemischten Destillat wurden 10 ml abpipettiert, mit 1 ml Morinlösung versetzt, mit Essigsäure angesäuert (p_H 3.3) und daraufhin das verwendete Reagensglas unter der Quarzlampe mit den Vergleichslösungen verglichen. Bei diesem Versuch wurden in 10 ml 0,5 γ Aluminium ermittelt, somit in 50 ml 2,5 γ Aluminium. Um das Aluminium zu erfassen, das durch Kondensation bedingt in den Kolben zurückgetropft war, wurde die Wassermenge im Kolben auf 250 ml aufgefüllt. 10 ml wurden abpipettiert und in derselben Weise wie oben mit Morinlösung behandelt. Hierbei wurden in 10 ml 1,5 γ Aluminium festgestellt, das sind in 50 ml 7,5 γ. Zu beachten ist dabei, daß das Aluminium zum Teil von der Kondensation herrühren kann, zum Teil durch direkte Lösung bedingt ist.

In einem zweiten Versuch wurden in 10 ml des Destillates unter der Quarzlampe 0,3 γ Aluminium festgestellt, während in 10 ml des auf 250 ml aufgefüllten Kolbeninhalts 1,5 γ Aluminium ermittelt werden konnten. Es waren somit flüchtig 1,5 γ Aluminium. Von Bedeutung war weiterhin die Reaktion des Destillates und des Kolbens. Hierzu ermittelten wir die p_H-Werte colorimetrisch. Beim ersten Versuch wurde im Destillat ein p_H-Wert von 6,9, im Kolben von 7,6 festgestellt. Der zweite Versuch lieferte im Destillat einen p_H-Wert von 6,8, im Kolben von 7,3. Im Destillat war also schwach saure Reaktion vorhanden. Die Differenz zwischen den beiden p_H-Werten deutet an, daß im Destillationskolben größere Mengen Aluminium als Hydroxyd gelöst worden sind.

In welcher Form ist Aluminium flüchtig?

Es trat nun die Frage an uns heran: In welcher Form geht das Aluminium im Destillat über? Unwahrscheinlich war es, daß das Aluminium als Metall übergeht. Wahrscheinlicher ist die Annahme, die wir auch später belegen werden, daß das Aluminium in Form seiner Verbindungen flüchtig ist; und zwar kamen hier in Frage Verbindungen, die im Metall vorliegen können, wie Aluminiumcarbid und -nitrid. Um zu prüfen, ob

das Aluminium in Form des Carbids übergeht, verschafften wir uns Aluminiumcarbid und behandelten es in ähnlicher Weise wie das metallische Aluminium. Dabei ergaben sich die in Tab. 5 zusammengestellten interessanten Befunde. Das Destillat zeigte schwach alkalische Reaktion (p_H 7,6) und enthielt in den 50 ml Destillat 250 γ Aluminium. Im Destillationskolben wurden insgesamt 1375 γ Aluminium gefunden. Weiterhin wurde die Anwesenheit von Ammoniak im Destillat mit Nesslers-Reagens festgestellt. Der Befund deutet an, daß das Aluminiumcarbid Aluminiumnitrid enthalten hat, auf dessen Bedeutung wir später zu sprechen kommen. Der Destillationsbefund ist nur erklärlich unter der Annahme, daß das Aluminiumcarbid flüchtig ist und sich in der Vorlage zu Aluminiumhydroxyd zersetzt. Der Ammoniakbefund seinerseits deutet an, daß Aluminiumnitrid gleichfalls flüchtig ist und sich in der Vorlage in Ammoniak und Aluminiumhydroxyd umsetzt. Der Einwand, daß Aluminiumhydroxyd flüchtig sein könnte, wurde dadurch entkräftet, daß wir frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd der Destillation unterwarfen und dabei feststellten, daß keine Spur von Aluminium übergegangen war. Leider war es nicht möglich, reines Aluminiumnitrid zu bekommen, um seine Flüchtigkeit exakter zu bestimmen. Es ergibt sich aus den genannten Versuchen, daß die Flüchtigkeit des Aluminiummetalls sehr wahrscheinlich durch die in ihm enthaltenen Spuren von Aluminiumverbindungen bedingt ist.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Flüchtigkeit des Aluminiums bzw. Aluminiumcarbids im Wasserdampfstrom während einer Destillationsdauer von 13 min und außerdem die p_H-Werte des Destillates und der Flüssigkeit im Destillationskolben.

Tabelle 5. *Flüchtigkeit des Aluminiums im Wasserdampfstrom bei einem Aluminiumblech (6×2 cm) und von Aluminiumcarbid (3,9762 g).*

	in 50 ml Destillat	in 250 ml des Destillationskolbens	Summe	pH-Wert	
				Destillat-Kolben	
	a	b	a + b		
Aluminiumblech (6×2 cm) . . .	2,5 γ	37,5 γ	40 γ	6,9	7,6
Aluminiumblech	1,5 γ	37,5 γ	39 γ	6,8	7,3
Aluminiumblech	2,5 γ	37,5 γ	40 γ	6,9	7,6
Aluminiumcarbid	250 γ	1375 γ	1625 γ	7,6	
Aluminiumhydroxyd	0 γ	0 γ	0 γ		

Zusammenfassung.

1. Zunächst wurden Versuche über die Löslichkeit des Aluminiums in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt; und zwar wurden verwandt: Leitungswasser, destilliertes Wasser, 1%ige Kochsalzlösung, 0,5%ige Essigsäure, 0,5%ige Weinsäure, 0,5%ige Citronensäure und 0,5%ige Oxalsäure-Lösung. Auffallenderweise zeigte sich, daß das Leitungswasser

die höchste Löslichkeit aufweist, während 0,5%ige Weinsäure-, 0,5%ige Essigsäure-Lösung, destilliertes Wasser, 1%ige Kochsalzlösung, Citronensäure- und 0,5%ige Oxalsäure-Lösung in dieser Reihenfolge in der lösenden Wirkung absanken. Es besteht die Vermutung, daß sich bei den Säuren eine Schutzschicht bildet, die das Metall vor weiterem Angriff schützt. Die Aluminiummengen, die in der Größenordnung von einigen Gammas lagen, wurden bei einem p_H-Wert von etwa 3,3 mit Hilfe von Morinlösung unter Verwendung der Ultra-Lampe ermittelt.

2. Beim Kochen von Aluminium in verschiedenen Lösungsmitteln wurden zwischen der Kochung am Rückflußkühler und im offenen Gefäß Unterschiede gefunden, die in der Richtung lagen, daß im offenen Kolben geringere Mengen Aluminium festgestellt worden sind. Es läßt sich dies nur so erklären, daß beim offenen Kochen gewisse Aluminiummengen flüchtig gehen.

3. Die bei einem Aluminiumblech bestimmter Größe festgestellte Flüchtigkeit des Aluminiums beträgt einige Gamma.

4. Die Flüchtigkeit des Aluminiums scheint von anwesendem Aluminiumcarbid oder -nitrid herzurühren, denn nitridhaltiges Aluminiumcarbid lieferte bei der Destillation in Wasserdampfstrom erhebliche Mengen Aluminium im Destillat. Im Destillat sind auch gewisse Ammoniakmengen festzustellen, neben nennenswerten Mengen Aluminiumhydroxyd. Aluminiumhydroxyd als solches ist nicht flüchtig.

Direktor Dr. phil. habil. R. Strohecker, Städt. Oberchemierat,
(21a) Gelsenkirchen-Buer, Westerholter Straße 82.

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft
in Potsdam-Rehbrücke.

Über die Analytik und die natürliche Verbreitung der Citronensäure.

Von
K. Täufel und F. Krusen.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 9. Juni 1950.)

1. Problemstellung.

Seit langem ist analytisch-statistisch bekannt, daß die Citronensäure in der pflanzlichen Natur in unterschiedlicher Konzentration praktisch ubiquitär verbreitet ist. In neuerer Zeit wurde diese Säure auch in Mensch und Tier (in Sekreten und Gewebesäften [Milch, Blut, Harn, Cerebrospinalflüssigkeit, Kammerwasser des Auges, Samenflüssigkeit usw.], in

Organen [Niere, Leber, Gehirn, Herz, Lunge], in der Muskulatur, im Skelet; in Eierschalen, Ei, Haaren usw.) als ständiger Begleiter ermittelt[1]. Diese Tatsachen führen zwangsläufig zu der Frage nach den ursächlichen Zusammenhängen zwischen Bildung und weiterem Schicksal der Citronensäure sowie nach ihrer physiologisch-chemischen Bedeutung. Auf das engste verknüpft ist damit die technologische Problemstellung, welche Auswirkungen sich aus ihrer ständigen Anwesenheit auf das Verhalten der Lebensmittel bei ihrer Gewinnung, Verarbeitung, Lagerung (z. B. Wirkung als Fettantioxygen[2]) und Zubereitung ergeben. Man ist darüber seither nur teilweise unterrichtet; weitere interessante und bedeutsame Forschungsergebnisse sind zu erwarten. Dazu ist eine Verbreiterung der analytisch-statistischen sowie der andernorts zu erörternden chemisch-physiologisch-funktionellen Erfahrungen erforderlich. Aus den im hiesigen Institut auf breiter Grundlage laufenden experimentellen Arbeiten soll hier zunächst über einige analytische Ergebnisse berichtet werden.

2. Experimenteller Teil.

a) *Arbeitsweise.*

Zur Ermittlung wurde das Verfahren der partiellen oxydativen Überführung der Citronensäure in Aceton nach der selbst entwickelten, auf A. J. Kogan[3] zurückgehenden Arbeitsweise herangezogen[4]. Aus apparativen und methodologischen Ursachen konnte die dort beschriebene photochemische Oxydation mit Ferrisalzen nicht benutzt werden. Es wurde deshalb Kaliumpermanganatlösung verwendet. Dabei war grundsätzlich darauf Rücksicht zu nehmen, daß eine Bildung fremder jodverbrauchender, also störender Stoffe nicht eintritt.

Was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse anlangt, so wurde in Modellversuchen festgestellt, daß die Citronensäure in Gemischen mit Wein- und Milchsäure mit der in Tab. 1 angegebenen Genauigkeit wiedergefunden wird. Es geht daraus hervor, daß man gewisse Schwankungen in Kauf nehmen muß, die aber bei Mengen bis herab zu 10 mg Citronensäure (auch bei 5 mg wurden ähnliche Ergebnisse erhalten) unter 1 mg liegen; dies kann bei den beabsichtigten Untersuchungen als tragbar hingenommen werden.

Versuchsvorschrift. Die entsprechend vorbereitete Untersuchungslösung (siehe später) wurde nach K. Täufel und F. Mayr bzw. K. Schoierer wie folgt behandelt. Die Abtrennung der Citronensäure von der Hauptmenge der störenden Substanzen erfolgte aus 10 ml der Lösung durch Zugabe von 0,5 g Zinkcarbonat und 0,2 g basischem Wismutnitrat. Es wurde zum Sieden erhitzt und 5 min heiß

[1] Vgl. hierzu z. B. Rudy, H. Die Pharmazie **4**, 393 (1949).

[2] Findlay, J. O., J. A. B. Smith u. C. H. Lea: J. Dairy Res. **14**, 165 (1945).

[3] Kogan, A. J.: Diese Z. **80**, 112 (1930).

[4] Täufel, K., u. F. Mayr: Diese Z. **93**, 1 (1933); Täufel, K., u. K. Schoierer: Z. Untersuch. Lebensmittel **71**, 297 (1936); **89**, 341 (1949).

gehalten. Während dieser Zeit setzte man tropfenweise 5 ml Wismutreagens (48,4 g Wismutnitrat, 18,2 g Mannit, 420 ml Wasser) hinzu. Nach raschem Abkühlen (15 min) wurde filtriert. Filter mit Rückstand wurden im Becherglas, das vorher zur Fällung benutzt worden war, zur Zerlegung der Wismut-Citronensäure-Verbindung mit 9 ml 20% iger Phosphorsäure, 5 ml 25% iger Essigsäure und 20 ml Wasser (Verteilung des Filters mittels eines Glasstabes) bis zum Sieden erhitzt. Unter 4maligem Nachwaschen mit phosphorsäure-essigsäurehaltigem Wasser wurde in den Destillationskolben filtriert. Um den für die Oxydation optimalen p_H-Wert (1,9—2,3) herzustellen, erfolgte eine Zugabe von 5 ml 10% iger Kalilauge und, wenn erforderlich, von zusätzlich 10 ml Phosphatpuffer (p_H = 1,9). Es wurde erkannt, daß durch Zusatz von 1 ml 40% iger Mangan(II)-chlorid-Lösung die Oxydation katalytisch beschleunigt und der Endpunkt derselben besser sichtbar wird.

Tabelle 1. *Ermittlung der Citronensäure im Gemisch mit Wein- und Milchsäure.*

	Einwaage mg	Citronensäure wiedergefunden mg	Abweichung mg
Keine Begleitstoffe	17,05	16,83	— 0,22
	35,30	35,86	+ 0,56
	61,30	61,74	+ 0,44
mit Weinsäure	30,70	31,25	+ 0,55
	30,70	30,50	— 0,20
	30,65	29,66	— 0,99
mit Wein- und Milchsäure . . .	15,40	15,78	+ 0,38
	12,25	12,46	+ 0,21
	12,25	13,05	+ 0,80

In der früher beschriebenen Normalschliffapparatur (Siedesteinchen) wurde nach Erhitzung zum Sieden in langsamer Tropfenfolge (in 1 sec je 1 Tropfen) 0,05% ige Lösung von Kaliumpermanganat zugesetzt, bis Ausscheidung von Braunstein eintrat; dann wurde noch 25 min weiter destilliert. Das Destillat wurde in einer mit Wasser gekühlten Vorlage (20 ml Wasser; Kühlerrohr taucht ein) aufgefangen.

Zur Entfernung störender jodverbrauchender Stoffe versetzte man das Destillat mit 5 ml 10% iger Schwefelsäure und 5 ml 2% iger Kaliumpermanganatlösung. Nach Stehen bei Zimmertemperatur (25—30 min) wurde der Überschuß des Oxydationsmittels mit Ferrosulfatlösung beseitigt und der Inhalt der Vorlage (das Vorlagekölbchen (Normalschliff) wird als Destillationskolben in die Apparatur eingesetzt) erneut der Destillation unterworfen. Das in einer Vorlage mit 20 ml 10% iger Kalilauge aufgefangene Destillat (Destillationsdauer 20—30 min) diente zur jodometrischen Erfassung des darin enthaltenen Acetons, indem man tropfenweise einen Überschuß von Jodlösung (0,1 n oder 0,05 n) zusetzte, zur Jodoformbildung dicht verschlossen mindestens 2—3 Std, eventuell über Nacht (bei größerer Acetonmenge reichte 1 Std aus), stehen ließ und nach dem Ansäuern mit etwa 20 ml 20% iger Schwefelsäure — die Menge ist auf die angewandte Kalilauge abzustellen — das ausgeschiedene Jod zurücktitriert; 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 3,50 mg Citronensäuremonohydrat bzw. 3,20 mg wasserfreier Säure.

Vorbereitung des Untersuchungsmaterials. Grundsätzlich wurde in der Weise verfahren, daß die *pflanzliche Substanz*, die immer sauer reagierte, im Fleischwolf zerkleinert, im homogenisierten Zustand eingewogen und dann mit Wasser erschöpfend extrahiert wurde. Das Bestreben richtete sich zunächst auf die

Tabelle 2. *Citronensäuregehalte (wasserlöslicher Teil) einiger pflanzlicher Lebensmittel* (bezogen auf natürliche Substanz).

Lebensmittel	Citronensäure %
Tomate, grün	0,35
Tomate, halbreif	0,54
Tomate, reif	0,61
Kartoffel, mit Schale	0,52
Apfel	0,07; 0,11
Birne	0,07
Weißkohl	0,18
Sauerkohl	nicht nachweisbar
Rotkohl	0,24
Pilze (Hallimasch)	0,35

Tabelle 3. *Citronensäuregehalt einiger tierischer Lebensmittel* (bezogen auf natürliche Substanz).

Lebensmittel	Citronensäure g/l bzw. g/100 g
Vollmilch, frisch	2,21; 2,27
Entrahmte Milch, frisch	1,31; 2,01
Entrahmte Milch, gekocht (30 min)	1,32
Sammelmilch (Molkerei)	1,24
Vollmilch, frisch	2,08
daraus Labquark	0,19 g/100 g
daraus Süßmolke	1,65
Vollmilch, frisch	1,54
daraus Sauerquark	0,02 g/100 g
daraus Sauermolke	0,58
Labquark (Molkerei)	0,006 g/100 g
Trockenvollmilch, verschiedene Handelserzeugnisse	1,36; 1,08; 1,34; 1,47; 1,39 g/100 g
Trockenmagermilch, verschiedene Handelserzeugnisse	2,04, 1,01 g/100 g
Trockenmilch, gesäuert mit Citronensäure	1,69 g/100 g
Bienenhonig	0,05; 0,06 g/100 g

Erfassung der wasserlöslichen Citronensäure. In den Filtraten erfolgte die Enteiweißung in bekannter Weise mit Trichloressigsäure. Nach dem Abfiltrieren der Fällung wurde mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und davon ein aliquoter Anteil (meist 10 ml) untersucht. Die in Tab. 2 zusammengestellten Ergebnisse stellen die direkt wasserlösliche Citronensäure dar; es sind also Mindestwerte. Über die Aufgliederung der Säure nach wasserlöslichem und säurelöslichem Anteil ist später zu berichten.

Bei *Milch* wurde eine abgemessene Menge bei 40° mit Trichloressigsäure enteiweißt. *Milchpulver* wurden nach angegebener Rezeptur mit Wasser zu einer Milch regeneriert (z. B. 125 g Trockenvollmilch + 875 g Wasser; 90 g Trockenmagermilch + 910 g Wasser; 175 g mit Citronensäure gesäuertes Milchpulver + 875 g Wasser) und dann in der angegebenen Weise vom Protein befreit. Bei

Tabelle 4. *Citronensäuregehalt von Knochen*
(bezogen auf das bei 100° getrocknete Material).

Art der Knochen	Gehalt an Citronensäure %
Kalbsknochen (ausgekocht)	0,41
Rindsknochen (roh)	0,50
Rindsknochen (ausgekocht)	0,53
Rinderröhrenknochen (ausgekocht)	1,20
Schweinsknochen (gepökelt)	0,40
Schweinsknochen (roh)	0,73
Schweinsknochen (ausgekocht)	0,91
Pferdeknochen (roh)	0,20
Pferdeknochen (ausgekocht)	0,25
Hammelknochen (ausgekocht)	0,95
Kaninchenknochen (gebraten)	0,39
Eierschalen (Huhn)	0,12 (Mittelwert)

Eiklar und *Eidotter*, die analytisch faßbare Mengen zunächst nicht ergaben, erfolgte Dispersion in 250 ml 5%iger Lösung von Natriumchlorid und Enteiweißung mit Trichloressigsäure.

Bei der Untersuchung von *Knochen* wurde in der Weise vorgegangen, daß sie nach äußerlicher Befreiung von Fleischresten, Sehnen, Knorpeln usw. im Trockenschrank (100° C) 3—4 Std getrocknet wurden. Nach Zerkleinerung und inniger Vermischung erfolgte die Einwaage und die Zersetzung mit 5%iger Salzsäure in der Siedehitze (auf 20 g Knochen etwa 200 ml Salzsäure). Im Filtrat wurde die Citronensäure ermittelt.

b) Ergebnisse.

Die erzielten Ergebnisse sind in den Tab. 2—4 zusammengestellt und auswertend betrachtet.

Es wurde bereits berichtet[1], daß die Milch beim Stehen in ihrem Gehalt an Citronensäure relativ rasch zurückgeht, während derselbe bei Sterilhaltung praktisch unverändert erhalten bleibt. In Abb. 1 ist der Verlauf des Abbaues an 2 nicht sterilisierten Milchproben graphisch dargestellt.

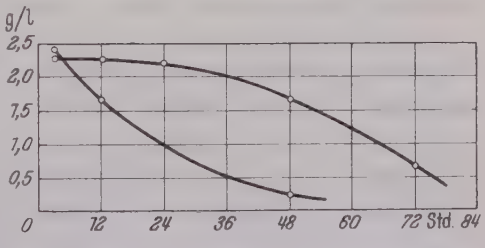


Abb. 1. Rückgang des Gehaltes der Milch an Citronensäure beim Stehen.

Der Abbau der Citronensäure dürfte in erster Linie vom Keimgehalt der Milch abhängen und verläuft deshalb, wie Abb. 1 zeigt, mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Es kann nicht wundernehmen, daß Proben aus dem Verkehr sehr verschiedene, meist herabgesetzte Werte

[1] Täufel, K.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **89**, 341 (1949); vgl. auch Sjöström, G., u. E. Emilsson: Svensk Kemisk Tidskrift **57**, 187 (1945).

aufweisen; im allgemeinen sind bei der aus Abend- und Morgenmilch anfallenden Sammelmilch der Molkereien gegenüber dem Frischezustand erniedrigte Gehalte zu erwarten. Von Interesse ist die Feststellung, daß nach Tab. 3 die Trockenmilchen des Handels zwar der Frischmilch gegenüber erniedrigte Werte aufweisen, aber innerhalb nur vergleichsweise enger Grenzen schwanken; bei den 2 geprüften Trockenmagermilchen aber wird ein ins Gewicht fallender Unterschied sichtbar.

Um zu ermitteln, ob der Schwund an Citronensäure in der Milch wenigstens teilweise auf die Tätigkeit von Milchsäurebakterien zurückzuführen ist, wurde ein flüssiger Nährboden mit Natriumcitrat (etwa 3 g/l) nach Sterilisierung mit Bact. cremoris beimpft. Der Nährboden enthielt anfänglich 28,35 mg Citrat in 10 ml. 24 Std bebrütet, waren noch 5,5 mg. nach 4 Tagen nur mehr 1,9 mg nachweisbar. Der gleiche Nährboden, mit Bact. coli beimpft, war schon nach 24 Std praktisch frei von Citronensäure. J. Mussil[1] hat vermutet, daß Milchsäurebakterien die Säure nicht angreifen, sondern daß vor allem Coli- und Paratyphusbakterien wirksam sind; der eigene Befund lehrt, daß auch Bact. cremoris am Umsatz der Citronensäure stark beteiligt ist. Über den Chemismus dieser Veränderungen wird später zu berichten sein.

Von Ss. M. Prokoshew und O. N. Ssaweljewa[2] wurde gezeigt, daß angeschnittene oder zerkleinerte rohe Kartoffeln bei der Aufbewahrung einen Rückgang an Citronensäure erleiden. Eigene Versuche — wir fanden in der ursprünglichen Substanz ähnliche Säuregehalte wie die russischen Analytiker — bestätigten diesen Befund, der auch bei anderen pflanzlichen Materialien beobachtet wurde.

Was das Schicksal der Citronensäure bei der Dicklegung der Milch für die Quarkerei und Käserei anlangt, so stehen unsere Erfahrungen (vgl. Tab. 3) mit denen von G. Sjöström und E. Emilsson[3] größenordnungsmäßig im Einklang. Die Hauptmenge der Säure findet sich in der Molke, ein wesentlich kleinerer Teil ist in der Kaseinmasse enthalten; bei Gerinnung durch Säuerung tritt der durch die Mikroorganismen herbeigeführte, zu erwartende Rückgang deutlich in Erscheinung.

Zusammenfassung.

1. Unter Zurückgreifen auf die früher entwickelte Bestimmungsweise der Citronensäure wird die Durchführung des Aceton-Verfahrens beschrieben und dargelegt, daß die Analyse durch Zugabe von Mangan(II)-chlorid katalytisch beschleunigt werden kann. Die gewählte Vor-

[1] Mussil, J.: Milchwirtsch.-Forsch. **15**, 1 (1933).

[2] Prokoshew, Ss. M., u. O. N. Ssaweljewa: Vorlagen Akad. Wiss. UdSSR **62**. 117 (1948).

[3] Svensk Kemisk Tidskrift **57**, 187 (1945).

bereitung des Untersuchungsmaterials sowie die Grenzen der Arbeitsweise werden diskutiert.

2. Es werden statistisch-analytische Ergebnisse über die Verbreitung der Citronensäure in tierischem und pflanzlichem Material mitgeteilt und auswertend besprochen. Der Rückgang im Gehalt an dieser Säure beim Stehen des Untersuchungsmaterials (Milch, Reifung des Käses, zerkleinerte pflanzliche Substanz) läßt sich in erster Linie auf die Tätigkeit von Kleinlebewesen zurückführen.

3. Coli-Bakterien sowie Bac. cremoris bauen in der Milch die Citronensäure ab. Beim Aufkommen von Schimmel auf dem Substrat besteht, wie hier zusätzlich erwähnt sei, die Tendenz zur Neubildung dieser Säure.

Prof. Dr. K. Täufel, Potsdam-Rehbrücke, Straße der Freiheit 114—116.

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein.

Die chemische Bestimmung des Gammexans (des γ-Isomeren des Hexachlorcyclohexans) in technischen Produkten durch Dehydrochlorierung.

Von

Hubert Roth.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 15. Juni 1950.)

Das Hexachlorcyclohexan (HCH) wurde zuerst von Faraday bei der Chlorierung von Benzol im Jahre 1825 erhalten. Inzwischen hat man seine Darstellung bei der Einwirkung von Chlor auf Benzolderivate vielfach beschrieben. Bei der Chlorierung des Benzols entsteht eine große Zahl isomerer Chlorverbindungen (bis zum Hepta-HCH), die besonders die Stereochemie interessierte. Aus dem bei der Chloreinwirkung anfallenden HCH-Isomerengemisch gelang es bisher die α-, β-, γ-, δ- und ε-Formen rein abzutrennen und in ihren Eigenschaften zu charakterisieren. Seit im Jahre 1941 durch A. Dupire und M. Rancourt[1] die hohe insekticide Wirkung des γ-Isomeren erkannt wurde, haben die Arbeiten zur präparativen Reindarstellung, sowie die damit verbundenen analytischen Arbeiten zur Bestimmung des Gammexans (γ-HCH) große Bedeutung erlangt.

Um die Wirksamkeit, d. h. den Gehalt des γ-Isomeren* technischer Produkte zu bestimmen, werden biologische, chemische und physikalische Methoden benutzt.

* Die α-, β-, δ-, und ε-Isomeren spielen als Insekticide keine Rolle.

Zur Bestimmung des Gammexans hat man verschiedene Wege eingeschlagen:

1. Bestimmung aus der molaren Gefrier- bzw. Schmelzpunktserniedrigung. Von C. V. Bowen und M. A. Pogorelskin[2] wurde gefunden, daß die α-, β- und δ-Isomeren, in Gammexan gelöst, die gleiche molare Gefrierpunktsdepression (16,8°) hervorrufen. In einem Isomerengemisch ist es demnach möglich, aus der jeweils ermittelten Gefrierpunktserniedrigung des Gammexans (Lösungsmittel) den Gehalt des Gemisches an dem γ-Isomeren zu berechnen. Da aber *jede in Gammexan lösliche Substanz gleiche Moldepressionen* zeigt, kann das Verfahren nur in reinen Isomerengemischen mit Erfolg Anwendung finden und nicht zur Bestimmung des Gammexangehaltes von technischen Hexaprodukten, für die es beschrieben wurde. In einer von uns entwickelten kryoskopischen Mikromethode fanden wir für das von uns verwendete Gammexan die kryoskopische Konstante mit 17,3. In Isomerengemischen ließ sich der Gammexangehalt ohne besondere apparative Einrichtung mit hinreichender Genauigkeit ermitteln, aber, wie schon gesagt, ist der Anwendungsbereich dieses Verfahrens auf reine Isomerengemische begrenzt.

2. Chromatographische Aufteilung. Eine von O. T. Aepli[3] und Mitarbeitern beschriebene Methode beruht nicht auf dem klassischen Prinzip der Absorption an einer Säule, sondern die Auftrennung des Isomerengemisches erfolgt auf Grund der verschiedenen Verteilung der einzelnen Isomeren in 2 ineinander nur zum Teil löslichen Lösungsmitteln (Nitromethan und n-Hexan). Die zur Säule-Füllung verwendete Kieselsäure dient nur als Träger. In einer bestimmten Fraktion wird das Gammexan nach Abdunsten des Lösungsmittels durch Wägung bestimmt. Das Verfahren wurde inzwischen von Th. Harnes[4] für kleinere Mengen umgearbeitet. Es ermöglicht auch, andere beigemischte Insekticide, wie DDT, abzutrennen.

3. Dehydrochlorierung. Bei der Einwirkung von Lauge auf Hexachlorcyclohexane entstehen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung Trichlorbenzole ($C_6H_6Cl_6 + 3\,NaOH = C_6H_3Cl_3 + 3\,NaCl + 3\,H_2O$), die auch bei weiterem Kochen mit starken Laugen ihr Chlor nicht mehr abgeben. Aus den bisher isolierten α-, β-, γ-, δ- und ε-Isomeren entstehen mit Lauge nach Untersuchungen von T. van der Linden[5], R. E. Slade[6], F. N. Gunther und R. C. Blinn[7], H. Luther und Mitarbeitern[8] 80—90 % 1,2,4-Trichlorbenzol, der Rest entfällt auf 1,2,3- und 1,3,5-Trichlorbenzole. Da unter den später beschriebenen Analysenbedingungen die Tri- wie auch die Mono- und Di-Chlorbenzole ihr Chlor nicht abgeben, wird die Bestimmung durch diese Substanzen nicht beeinflußt. Tetra- und Penta-Chlorbenzole, die durch Laugeeinwirkung in Trichlorbenzol übergehen, könnten die Analysen stören. Es ist jedoch sehr unwahr-

scheinlich, daß sie bei der üblichen Überchlorierung entstehen. Wohl könnten größere Mengen von Hepta-Chlorverbindungen, die ihr siebentes Chlor mit Lauge leicht abgeben, die Analysengenauigkeit beeinträchtigen. Mit Hilfe eines weiteren, unter besonders milde gewählten Bedingungen* durchzuführenden Versuches gelingt es, diese und auch andere, „labiles Chlor" enthaltende Verbindungen zu erfassen.

Solange noch keine Methode für die Bestimmung des Gammexans zur Verfügung stand, half man sich damit, die Hexachlorcyclohexane über den durch Lauge abgespaltenen Chlorwasserstoff zu bestimmen[9,10]. Für bestimmte Fragen der praktischen Anwendung, wie Wirkungsdauer und Absorbierbarkeit des HCH war die Methode ein wertvoller Behelf. Man wird, sobald es gelingt, isomerenfreie Gammexanpräparate herzustellen, sehr wahrscheinlich auf diese einfache Methode zurückgreifen.

Unseren Versuchen zur Bestimmung der Gamma-Form in Isomerengemischen lag der Gedanke zugrunde, Bedingungen zu ermitteln, die es ermöglichen sollen, aus der Dehydrochlorierungsgeschwindigkeit der einzelnen Isomeren den Gammexangehalt der Untersuchungsproben zu berechnen. Das ε-Isomere[11], das nach Angaben der Literatur nur in ganz geringer Menge bei der Chlorierung von Benzol entsteht, wurde in die Untersuchungen nicht einbezogen[12].

Aus den Versuchen, die unter Variation der Laugekonzentration, der Zeit, der Temperatur und der Alkoholmenge durchgeführt wurden, konnten Bedingungen gefunden werden, unter denen das *β-Isomere nicht* und das *α- und δ-Isomere* innerhalb eines bestimmten Bereiches *praktisch gleich, also wie eine Substanz reagieren.*

Wie aus dem Kurvenbild (Abb. 1, S. 350) zu ersehen ist, verläuft die Chlor-wasserstoff-Abspaltung aus dem α- und δ-Isomeren (innerhalb der Versuchsgenauigkeit) bis zu etwa 35 min gleich rasch. Bei längerer Laugeeinwirkung bleibt die Dehydrochlorierung des δ-Isomeren gegenüber der der α-Form etwas zurück; sie erreicht erst etwa 90%, wenn die α-Form bereits quantitativ in Trichlorbenzol übergegangen ist. In diesem Bereich der Dehydrochlorierung können wir die Angaben der Literatur [8,10,11,13] bestätigen, daß die durch die Transstellung bevorzugte Chlorwasserstoff-Abspaltung am raschesten an dem α- und am langsamsten an dem β-Isomeren erfolgt. Dazwischen liegt der Reihe nach die δ-, γ- und ε-** Form.

Die Bestimmung des β-Isomeren ist einfach. Den Gehalt an der β-Form erhält man durch Abzug des für die α- + δ- + γ-Isomeren bestimmten Wertes vom Gesamt-HCH-Gehalt der Probe.

Unter den weiter unten beschriebenen Versuchsbedingungen spaltet neben den α- und δ-Isomeren auch das Gammexan Chlorwasserstoff ab.

* 30°, 15 min n/80-methylalkohol.-wäßrige NaOH-Lösung.

** Wurde von uns nicht untersucht.

Da aber dessen Dehydrochlorierung etwas langsamer verläuft, kann der γ-HCH-Gehalt aus der Differenz einer ganzen und einer Teildehydrochlorierung berechnet werden. Es lag nahe, die Dehydrochlorierung abzubrechen, sobald das α- und δ-Isomere vollständig und das Gammexan nur zum Teil reagiert haben. Zu dem Zeitpunkt aber, an dem man die absolute Gewähr hat, daß die α- und δ-Form quantitativ in Trichlorbenzol übergegangen ist, hat auch das Gammexan weitgehend reagiert, so daß die daraus berechnete geringe Differenz, besonders in Proben, die wenig Gammexan enthalten (unter 15%), eine brauchbare γ-HCH-Bestimmung nicht ermöglicht.

Eine größere Genauigkeit wird erreicht, wenn die Dehydrochlorierung zu einem Zeitpunkt beendet wird, bei dem das α- und δ-Isomere weitgehend, das γ-Isomere möglichst wenig dehydrochloriert ist. Dieser Forderung kommt man nahe bei einer Versuchstemperatur von 30° nach 15 min, bei der 63% des α- und des δ-Isomeren und 35% des Gammexans reagieren (siehe Abb. 1). Die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus den einzelnen Isomeren und Gemischen verläuft stets gleich. Die nun ein für allemal ermittelten Konstanten benutzt man neben dem in dem gleichen Versuch bestimmten HCH-Wert für die Berechnung des Gammexangehaltes der Untersuchungsprobe und, falls es interessiert, auch für die (α + δ)-HCH-Menge in der Probe.

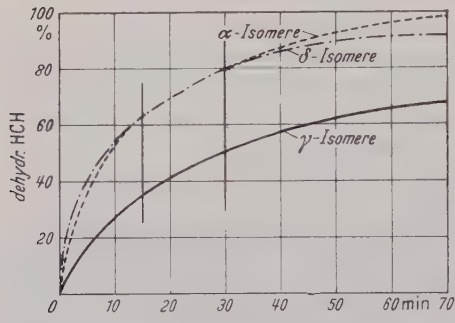


Abb. 1.
Dehydrochlorierungskurven der α-, δ- und γ-Isomeren (n/80 methylalkoholisch-wäßrige NaOH-Lösung, 30° C).

Bei der Untersuchung von Hexapräparaten verschiedener Herkunft muß man damit rechnen, daß die Produkte noch Chlorverbindungen enthalten, die auch in den für die Analyse erforderlichen HCH-Auszug gelangen. Unter diesen stören Substanzen, die unter den Dehydrochlorierungsbedingungen ihr Chlor nicht abgeben, die Bestimmung nicht, jedoch solche, die sich ähnlich wie die Isomeren verhalten oder ihr Chlor sehr leicht abgeben. Mit Hilfe eines weiteren Versuchsansatzes ist es möglich, auch das labile Chlor zu bestimmen. Nur wenn man die Gewißheit hat, daß die Untersuchungsprobe frei von labilem Chlor ist, kann dieser Ansatz unterbleiben. Wie bereits gesagt, können die Analysenergebnisse unbrauchbar werden, wenn Substanzen beigemischt sind, die sich bei der Einwirkung der methylalkoholischen Lauge gleich wie HCH verhalten oder unter den auf S. 348, 349 angeführten Bedingungen ihr Chlor nicht vollständig abspalten. In einem solchen Fall müssen die störenden Stoffe

zuvor abgetrennt werden. Diesbezügliche Versuche sind vorgesehen.

In der Zeit, in der unsere Methode schon praktisch erprobt wurde, erhielten wir von der Arbeit La Clair[12] Kenntnis, nach der auch das unterschiedliche Verhalten der Hexa-Isomeren bei der Einwirkung von Lauge für die Berechnung des Gammexans beschrieben wird. Während nach unserem Verfahren die Dehydrochlorierung bei 30°, einer in jedem Laboratorium in kurzer Zeit leicht zu erreichenden und genau einzuhaltenden Temperatur erfolgt, arbeitet La Clair[12] bei 0°. Um die Lösungen und apparativen Behelfe auf die niedrige Temperatur vor der Reaktion zu bringen, müssen sie 3—5 Std vorgekühlt werden.

Unser Verfahren, das keine Korrektur für die Berechnung des Gammexans benötigt, ermöglicht auch, wie bereits gesagt wurde, die Bestimmung des labilen Chlors, was mitunter, besonders bei der Analyse technischer Produkte, wertvoll sein kann.

Nachdem wir uns in Vergleichsversuchen mit dem biologischen Test (Kornkäfer) und an selbsthergestellten Isomerengemischen von der Zuverlässigkeit und den praktischen Vorteilen unserer Methode überzeugt haben, soll sie nun beschrieben werden. Obgleich man sich im allgemeinen auf die Bestimmung des Gammexans beschränken wird, dürfte es mitunter von Interesse sein, auch den Gehalt an den anderen Isomeren und chlorhaltigen Begleitstoffen zu kennen. Will man in einer Analysenprobe das (α — δ)-Isomere, das β-, das γ-Isomere und labiles Chlor bestimmen, sind 4 Versuchsansätze (A—D) mit aliquoten Teilen eines methylalkoholischen HCH-Auszuges notwendig.

Ansatz A: 100°, 20 min, 0,4 n methylalkohol. NaOH-Lösung (Endkonzentration). Alle Isomeren gehen in Trichlorbenzole über. Labiles Chlor wird vollständig abgespalten.

Ansatz B: 30°, 20 min, 0,4 n methylalkohol. NaOH-Lösung (Endkonzentration). Das α-, δ-, γ-Isomere und das labile Chlor verhalten sich wie bei Ansatz A. Die β-Form reagiert nicht.

Ansatz C: 30°, 15 min, 0,0125 n wäßrige, methylalkohol. NaOH-Lösung (Endkonzentration). Von dem α- und δ-Isomeren werden 63% und von dem γ-Isomeren 35% dehydrochloriert. Das labile Chlor reagiert vollständig.

Ansatz D: Wird gleich dem Ansatz C durchgeführt, jedoch erst nach 30 min abgebrochen. Dabei reagieren das α- und δ-Isomere mit 80%, das Gammexan mit 51%. Das labile Chlor verhält sich wie in Ansatz C. Die β-Form reagiert auch in den Ansätzen C und D nicht.

Die Bestimmung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs erfolgt maßanalytisch nach F. Bohm und St. Jonas[14] mit 0,02 n $HgSO_4$-Lösung gegen Diphenylcarbazon. 1 ml 0,02 n $HgSO_4$-Lösung entspricht 0,70914 mg Chlor oder 1,939 mg HCH.

Die in den einzelnen Versuchsansätzen bestimmten mg HCH benutzt man für die Berechnung der gewünschten Isomeren. Den Gehalt an der β-Form erhält man aus der Differenz der Ansätze A und B. Die Ansätze C und D erübrigen sich hierbei. Unter Verzicht auf das β-Isomere können aus den Ansätzen B, C und D das γ-, $(\alpha + \delta)$-Isomere und das labile Chlor berechnet werden. Enthält die Untersuchungsprobe kein labiles Chlor, genügen für die Bestimmung der γ- und $(\alpha + \delta)$-Formen die Ansätze B und C.

Den Prozentgehalt einer Untersuchungsprobe an Gammexan berechnet man, wenn sie labiles Chlor enthält:

$$\% \text{ Gammexan} = \frac{[(B - D) \times 1{,}85 - (B - C)] \times 100}{0{,}256 \times 40^*}$$

$$\frac{[(B - D) \times 1{,}85 - (B - C)] \times 10}{1{,}024}$$

Ist die Probe frei von labilem Chlor:

$$\% \text{ Gammexan} = \frac{(B - C) \times 1{,}587 \times 100}{0{,}445 \times 40^*} = \frac{(B - C) \times 15{,}87}{1{,}78}$$

Ableitung der Formel I.

$$(\alpha + \delta) + \gamma + \text{lab. Cl} = B \text{ (mg HCH)}$$

$$\frac{63}{100}(\alpha + \delta) + \frac{35}{100}\gamma + \text{lab. Cl} = C \text{ (mg HCH)}$$

$$\frac{80}{100}(\alpha + \delta) + \frac{51}{100}\gamma + \text{lab. Cl} = D \text{ (mg HCH)}$$

$$\begin{array}{rll} & (\alpha + \delta) + \gamma + \text{lab. Cl} = B & \\ & 0{,}63\,(\alpha + \delta) + 0{,}35\,\gamma + \text{lab. Cl} = C & \\ \hline \text{Differenz:} & 0{,}37\,(\alpha + \delta) + 0{,}65\,\gamma & = B - C \end{array}$$

$$\begin{array}{rll} & (\alpha + \delta) + \gamma + \text{lab. Cl} = B & \\ & 0{,}80\,(\alpha + \delta) + 0{,}51\,\gamma + \text{lab. Cl} = D & \\ \hline \text{Differenz:} & 0{,}20\,(\alpha + \delta) + 0{,}49\,\gamma & = B - D \\ & 0{,}37\,(\alpha + \delta) + 0{,}65\,\gamma & = B - C \\ \hline & 0{,}37\,(\alpha + \delta) + 0{,}90\,\gamma & = (B - D) \times 1{,}85 \\ & 0{,}37\,(\alpha + \delta) + 0{,}65\,\gamma & = B - C \end{array}$$

$$\text{Differenz:} \quad 0{,}256\,\gamma = (B - D) \times 1{,}85 - (B - C)$$

$$\text{mg Gammexan} = \frac{(B - D) \times 1{,}85 - (B - C)}{0{,}256}$$

$$\% \text{ Gammexan} = \frac{[(B - D) \times 1{,}85 - (B - C)] \times 100}{0{,}256 \times 40}$$

* Angewandte Substanzmenge in mg.

Ableitung der Formel II.

$$(\alpha + \delta) + \gamma = B$$
$$0{,}63\,(\alpha + \delta) + 0{,}35\,\gamma = C$$

$$(\alpha + \delta) + \gamma = B$$
$$(\alpha + \delta) + 0{,}555\,\gamma = C \times 1{,}587$$

Differenz: $$0{,}445\,\gamma = (B - C) \times 1{,}587$$

$$\text{mg Gammexan} = \frac{(B - C) \times 1{,}587}{0{,}445}$$

$$\%\ \text{Gammexan} = \frac{(B - C) \times 1{,}587 \times 100}{0{,}445 \times 40}$$

Die beiden Formeln haben nur dann Gültigkeit, wenn Versuchstemperatur und Zeit streng eingehalten werden. Steht kein genauer Thermostat zur Verfügung, bestimmt man gleichzeitig mit der Untersuchungsprobe die Dehydrochlorierung einer α-* und einer γ-HCH-Standardlösung, setzt die prozentuale Chlorwasserstoff-Abspaltung der Standard-Isomeren in die Ableitung der Formel I oder II ein und berechnet daraus den Gammexangehalt der Untersuchungsprobe. Den Gehalt der Probe an $(\alpha + \delta)$-HCH und an labilem Chlor kann man aus den 3 Versuchsansätzen, wie in der Formel I und II gezeigt wird, berechnen. Die Ausführung der Analyse ist einfach. Wir bringen sie an einem Beispiel.

400 mg der Untersuchungsprobe, deren Gehalt an $(\alpha + \delta)$- und γ-Isomeren und labilem Chlor bestimmt werden soll, werden in einen Erlenmeyer-Kolben mit 150 ml Methanol, eventuell unter vorsichtigem Erwärmen, gelöst. Von der nach dem Zentrifugieren klaren Lösung bringt man für die 3 erforderlichen Versuchsansätze (B, C, D), die man doppelt ausführt, in 6 Erlenmeyer-Kolben von je 250 ml Inhalt je 15 ml (= 40 mg-Probe). Zu den für die Ansätze C und D bestimmten Lösungen werden noch 45 ml Methanol gegeben. Die Lösungen werden zu den bereits in dem Thermostaten von 30° befindlichen Vorratsgefäßen mit n methylalkoholisch. NaOH-Lösung und 0,02 n wäßriger NaOH-Lösung gebracht. Sobald die Lösungen Thermostatentemperatur erreicht haben, fügt man zu den beiden B-Ansätzen 10 ml n methylalkoholisch. NaOH-Lösung und zu den C- und D-Ansätzen 100 ml 0,02 n NaOH-Lösung hinzu. Von Beginn der Laugezugabe bleiben die Lösungen verschieden lang im Thermostaten. Die Dehydrochlorierung der Ansätze B wird nach 20 min durch Hinzugeben von 6 ml 2 n Schwefelsäure und 50 ml Wasser beendet. Das Abstoppen der Laugeeinwirkung wird bei den Ansätzen C nach genau 15 min und bei den Ansätzen D nach 30 min mit 1,5 ml 2 n Schwefelsäure vorgenommen. Zur Titration der abgespaltenen Salzsäure werden die Lösungen, um die Kohlensäure auszutreiben, in einem Wasserbad kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen auf etwa 50° werden 4 ml Benzol** und 2 ml 0,1%iger alkoholischer Diphenylcarbazonlösung zugegeben. Nun wird mit der 0,02 n $HgSO_4$-Lösung die noch warme Lösung auf hellviolett titriert.

Für die einzelnen Ansätze, die je 40 mg-Probe entsprechen, werden z. B. titriert:

Ansatz B = 15,86 ml = 30,40 mg HCH
„ C = 6,66 ml = 12,91 mg HCH
„ D = 9,05 ml = 17,56 mg HCH

* Man kann auch eine δ-HCH-Standardlösung verwenden.

** Durch Zugabe von Benzol wird der Farbumschlag schärfer.

$$\% \text{ Gammexan} = \frac{[(30{,}4 - 17{,}56) \times 1{,}85 - (30{,}4 - 12{,}91)] \times 10}{1{,}024} = 61$$

$$\% \ (\alpha + \delta)\text{-Isomere} = \frac{[(B - C) - (B - D) \times 1{,}326] \times 10}{0{,}42} = 11$$

Aus der Differenz: 30,40 mg HCH (aus Ansatz B)
— 28,80 mg HCH ($\gamma + \alpha + \delta$-HCH)

erhält man 1,60 mg HCH = 0,59 mg Cl = 1,48% Cl

Die Analysenprobe enthält demnach:
61% Gammexan, 11% ($\alpha + \delta$)-HCH und 1,48% labiles Chlor.

In Tab. 1 haben wir die mit der chemischen Methode und dem biologischen Test* (Kornkäfer) gefundenen Gammexangehalte einiger technischer Präparate gebracht. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Aus den Ergebnissen der Gammexan-Bestimmung in Isomerengemischen (Tab. 2) kann die Genauigkeit der chemischen Methode mit 5% angegeben werden.

Weitere Versuche, das Gammexan in Gemischen mit anderen Insekticiden, z. B. DDT, zu bestimmen, sind vorgesehen.

Tabelle 1. *Chemische und biologische Bestimmung des Gammexans.*

Probe	% Gammexan		Probe	% Gammexan	
	chemisch	biologisch		chemisch	biologisch
605 I	91	98	624	60	57
604 I	89	99	608×2	58	62
597 I	83	85	607×1	42	45
603×3	69,2	85	P 33 Rückstand	34	37
623	74	78	597 „	1,1	0

Tabelle 2. *Gammexangehalt in Isomerengemischen und labilem Chlor.*

angew. mg			lab.	verbr. ml 0,02 n $HgSO_4$-Lösung in den Ansätzen			mg HCH in den Ansätzen			% Gammexan		% der Theorie
α	δ	γ	Cl	B	C	D	B	C	D	ber.	gef.	gef.
40	—	—	—	20,6	13,0	16,5	40,0	25,2	32,0	0	0	—
—	—	40	—	20,6	7,2	10,5	40,0	14,0	20,4	100	97	97
20	—	20	—	20,6	10,1	13,5	40,0	19,6	26,2	50	50	100
—	26	20	—	23,6	12,0	15,9	45,8	23,3	30,8	43,5	44	101
26,6	—	13,3	—	20,3	11,3	14,5	39,4	21,9	28,2	33,3	33	99
13,3	—	26,6	—	20,4	9,2	12,5	39,6	17,8	24,3	66,6	67	100
5,34	—	20,0	14,6	20,4	13,0	15,1	39,6	25,2	29,2	50,1	48	96

Zusammenfassung.

Nach eingehenden Versuchen über die Chlorwasserstoff-Abspaltung der Isomeren des Hexachlorcyclohexans bei der Einwirkung von Lauge gelang es, eine Bestimmungsmethode für das Gammexan auszuarbeiten, die auf

* Die biologischen Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Dr. Stummeyer durchgeführt.

der *unterschiedlichen Dehydrochlorierungsgeschwindigkeit der einzelnen Isomeren* beruht. Außer dem Gammexan ermöglicht das Verfahren noch das Gesamt-Hexachlorcyclohexan, daß β- und das (α + δ)-Isomere, wie den Gehalt der Probe an labilen Chlorverbindungen, die in technischen Produkten öfter enthalten sind, zu bestimmen. Die Dehydrochlorierung wird bei 30° durchgeführt, einer in jedem Laboratorium leicht einzuhaltenden Temperatur. Die Analyse ist einfach und rasch durchzuführen, man benötigt keine besondere Einrichtung. Der abgespaltene Chlorwasserstoff wird mikro-maßanalytisch mit 0,02 n $HgSO_4$-Lösung gegen Diphenylcarbazon bestimmt. Nach Modellversuchen mit Isomerengemischen beträgt die Genauigkeit des Verfahrens 5%. Substanzen, die ähnlich wie die Isomeren reagieren, können die Analysen stören. Versuche zur Abtrennung solcher Verbindungen sind vorgesehen.

Für die experimentelle Unterstützung sei Herrn Ph. Schuster bestens gedankt.

Literatur.

[1] Dupire, A., u. M. Rancourt: C. r. Acad. Sci. Paris, Acad. Agric. de France **29**, 470 (1943). — [2] Bowen, C. V., u. M. A. Pogorelskin: Analytic. Chemistry **20**, 346 (1948); vgl. diese Z. **129**, 455 (1949). — [3] Aepli, O. T., P. A. Munter, u. J. F. Gall: Analytic. Chemistry **20**, 610 (1948); vgl. diese Z. **131**, 219, (1950). — [4] Harnes, Th.: J. Assoc. offic. Agr. Chem. **32**, 684 (1949). — [5] van der Linden, T.: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 241 (1942); vgl. diese Z. **129**, 456 (1949). — [6] Slade, R. E.: Chem. and Ind. **40**, 314 (1945); vgl. diese Z. **129**, 455 (1949). — [7] Gunther, F. N., u. R. C. Blinn: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1215 (1947). — [8] Luther, H., H. Koelbel, E. Ruschenburg u. F. Lampe: Z. Naturforsch. **4b**, 133 (1949). — [9] Goldensohn, J., u. S. Sass: Analytic. Chemistry **19**, 320 (1947). — [10] Howard, B. H.: Analyst **72**, 427 (1947). — [11] Kauer, K. C., R. B. Du Vall, u. F. N. Alquist: Ind. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947); vgl. diese Z. **129**, 456 (1949). — [12] La Clair, J. B.: Analytic. Chemistry **20**, 241 (1948); vgl. diese Z. **129**, 456 (1949). — [13] Cristol, St. J.: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 338 (1947); vgl. diese Z. **129**, 456 (1949). — [14] Bohm, F., u. St. Jonas: Pharm. Zentralhalle **85**, 109 (1944).

Dr. H. Roth, Landw. Versuchsstation der BASF Ludwigshafen a. Rh., Limburgerhof.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Ein für viele Zwecke der Elektroanalyse dienendes Instrument wird von J. J. Lingane[1] beschrieben. Mit seiner Hilfe läßt sich eine Vielzahl von Vorgängen automatisch regeln. Das Instrument ist aus Aggregaten der Brown Instrument Co. und der General Radio Co. zusammengestellt.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 497 (1949).

Die Aggregate sind in den USA. im Handel erhältlich. Beschrieben werden die Schaltungen für Elektrolyse mit Potentialkontrolle, Elektrolyse bei konstanter Gesamt-E.M.K., Elektrolyse bei konstanter Stromstärke und für automatische potentiometrische Titration. Damit sind die Anwendungsmöglichkeiten des Instrumentes jedoch noch nicht erschöpft. Es eignet sich auch für amperometrische Titrationen und für coulometrische Titrationen mit einem elektrolytisch erzeugten Titranten nach I. Epstein, A. H. Sober und S. D. Silver[1] und nach I. W. Sease, C. Niemann und E. H. Swift[2]. R. Lang.

Über Elektroanalysen unter Kontrolle des Kathodenpotentials macht J. J. Lingane[3] zusammenfassende Ausführungen. Ein Potentiostat[4], der während einer Elektrolyse das Potential einer beteiligten Elektrode automatisch konstant hält, sowie geeignete Zellen für die kontrollierte Potentialelektrolyse werden beschrieben. Die theoretischen Grundlagen der Elektrolyse werden kurz dargelegt und einige Anwendungen, die die Methode im Laboratorium des Verfassers während der letzten 5 Jahre gefunden hat, werden erwähnt. Zu diesen Anwendungen, über die schon früher ausführliche Veröffentlichungen erschienen sind, gehören die Elektrogravimetrie[5], die elektrolytische Abscheidung von Metallen vor Benutzung polarographischer Verfahren[6, 7], die coulometrische Analyse[8], die Identifizierung der Oxydationszustände, die den polarographischen Stromstufen entsprechen[8] und die elektrolytische Darstellung organischer und anorganischer Präparate[9]. R. Lang.

Als Reversion bezeichnen H. Irving, E. J. Risdon und G. Andrew[10] ein neues Verfahren zur absorptiometrischen Bestimmung von Metallspuren. Die wäßrige Lösung mancher Metallsalze reagiert mit einem geeigneten organischen Agens HR, das in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst ist, in der Weise, daß das Metall-Ion nach der Gleichung

$$n\,HR + M^{n+} \rightleftharpoons MR_n + n\,H^+ \qquad (1)$$

koordinativ gebunden und der gebildete Metallkomplex praktisch vollständig von der nicht wäßrigen Phase aufgenommen wird. Der Metallkomplex kann dann absorptiometrisch bestimmt werden.

Die Methode hat aber manche Nachteile, die die Autoren ausführlich behandeln. So verursachen Spuren des Metalls in irgend einem der Reagenzien Fehler, die man durch Blindproben nicht immer ausschal-

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **19**, 675 (1947).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **19**, 197 (1947).
[3] Analytica Chimica Acta **2**, 584 (1948).
[4] Lingane, J. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 332 (1945).
[5] Lingane, J. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 640 (1945).
[6] Lingane, J. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 147 (1944).
[7] Lingane, J. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 429 (1946).
[8] Lingane, J. J.: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1916 (1945).
[9] Lingane, J. J., C. G. Swain a. M. Fields: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1348 (1943).
[10] J. chem. Soc. (London) **1949**, 537.

ten kann. Die Empfindlichkeit der Methode wird durch Reagenzien herabgesetzt, die wie z. B. Dithizon in dem gleichen Gebiet absorbieren, in welchem die Absorptionskurve des Komplexes ihr Maximum hat. Gelöste Salze und vor allem der p_H-Wert sind von Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten des Reagenses und damit auf das Ausmaß, bis zu welchem es aus der organischen Phase austritt.

Zur Vermeidung der geschilderten Nachteile wird ein neues Verfahren empfohlen, das als Reversionsmethode bezeichnet wird. Nach dieser zersetzt man den Metallkomplex mit einem geeigneten Reversionsmittel, so daß der Vorgang (1) quantitativ von rechts nach links verläuft. Das Metallion kehrt in die wäßrige Phase zurück, wogegen man den Betrag von nC_c an organischem Reagens frei macht. Man bestimmt die Extinktion vor und nach der Zersetzung des Metallkomplexes E_m und E_r und bezeichnet die Differenz $R = E_r - E_m$ als „Reversion". Bedeutet C_c die Konzentration des Metallkomplexes, C_r die des Überschusses an Reagens, ε_c, ε_r die zugehörigen Extinktionskoeffizienten und l die Länge der Zelle in der gemessen wird, dann ist

$$R = E_n - E_m = l(n\,\varepsilon_r - \varepsilon_c)\,C_c\,. \qquad (2)$$

Das Diagramm, das R als Funktion von C_c wiedergibt, ist eine Gerade, unabhängig von der Konzentration des Reagenses und der Gegenwart anderer lichtabsorbierender Komponenten. Vorausgesetzt wird, daß der Komplex im angewandten Bereich von C_c ungeändert bleibt, ferner daß das Beersche Gesetz von dem Reagens und seinem Metallkomplex befolgt wird. Die Wahl des Reversionsmittels muß so getroffen werden, daß es spezifisch nur für das zu bestimmende Metall ist. E_m und E_r werden bei der Wellenlänge gemessen, bei der $(n\,\varepsilon_r - \varepsilon_c)$ ein Maximum hat, das ist für Dithizonsysteme bei rund 6000 Å. Bei dieser Wellenlänge sind die meisten „Dithizonate" durchlässig. Da dann ε_c gegen ε_r vernachlässigt werden kann, wird $R = nC_c\,\varepsilon_r\,l$. Man kann eine einzige Eichkurve für mehrere Metalle verwenden, wenn man den Betrag der Metalle in Einheiten von Grammäquivalenten aufträgt. Es wurde die Reversion von Dithizonaten der Metalle Ag, Pb, Hg und Bi bestimmt. Die erhaltenen Diagramme waren untereinander identisch und identisch mit dem Diagramm von reinem Dithizon, wie es die Theorie verlangt. Reversionsmittel bei Blei und Wismut war $5\,n$ bzw. $2n$ Schwefelsäure. Bei Silber und Quecksilber wurde die Reversion mit sauren Kaliumjodidlösungen ausgeführt. Als weiteres Reversionsmittel wird 2 : 3-Dimercaptopropanol („BAL") empfohlen, dessen Schwermetallkomplexe weit beständiger sind als die des Dithizons, des o-Nitrosophenols oder des Oxins. R. Lang.

H. Irving, G. Andrew und E. J. Risdon[1] bedienen sich des vorstehend geschilderten Reversionsverfahrens *zur Bestimmung von Quecksilberspuren.* Quecksilber bildet bekanntlich, gleich verschiedenen anderen Kationen, einen in Chloroform löslichen Dithixon-Komplex. Wird dieser durch Zusatz geeigneter Reagenzien aufgespalten, so erhöht sich die

[1] J. chem. Soc. (London) **1949**, 541.

Konzentration und damit die Eigenfärbung der Dithizonlösung um den dem Kation entsprechenden Betrag. Die photometrische Ermittlung des Unterschiedes der Lichtdurchlässigkeit der Lösung *vor* und *nach* Aufspaltung des Quecksilberkomplexes ist ein Maß für die vorliegende Hg-Menge.

Arbeitsweise: Das Quecksilber muß in 0,25 n schwefelsaurer, *chloridfreier* Lösung vorliegen, die mit *chloroformischer* Dithizonlösung behandelt wird[1]. Man wendet zweckmäßig 20 ml der Metallösung an, die mit gleichfalls 20 ml Reagenslösung, und zwar durch 60—100maliges Schütteln, extrahiert werden. Nun läßt man die Schichten sich trennen und die untere durch einen Wattestopfen ablaufen, wobei die ersten Anteile zu verwerfen sind. Eine Probe des Filtrats wird *direkt* photometriert, der Rest in einem sauberen Scheidetrichter 1 min lang mit einer Biphthalat-Jodidlösung (10,2 g K-Biphthalat + 30 g Kaliumjodid in 500 ml *doppelt dest.* Wasser) geschüttelt und nach 2 min gleichfalls photometriert. Die Hg-Bestimmung soll unter diesen Bedingungen selbst in Gegenwart größerer Kupfermengen (bis zu 50fachem Atomüberschuß) möglich sein. Hg-Spuren von etwa 20 γ konnten auf 1% genau bestimmt werden.

R. Klockmann.

Über die Genauigkeit photometrischer Analysen stellte G. H. Ayres[2] theoretische Betrachtungen an, die sich im wesentlichen mit den Ausführungen von A. Ringbohm[3] decken. Die höchste erreichbare Genauigkeit wird durch den Fehler der Photometerablesung begrenzt, der allgemein bei Durchlässigkeitsablesungen nach unten mit 0,2% anzusetzen ist. Der relative Analysenfehler kann bis etwa 0,5% reduziert werden. Bei gegebener Wellenlänge und Zellendicke liegen etwa 7- bis 10fache Konzentrationsänderungen noch im optimalen Konzentrationsbereich, in dem die Methode die größte Genauigkeit besitzt. Man gelangt in den optimalen Bereich entweder durch Änderungen der Konzentration, der Wellenlänge, der Zellendicke oder durch Messung gegen eine Lösung von bekannter Konzentration, wodurch immer I/I_0 in den gewünschten günstigsten Bereich gebracht werden kann. Außerdem kann man aus gelegentlichem Steilerwerden der Eichkurven eine Zunahme der Genauigkeit ersehen.

R. Lang.

Eine Übersicht über die in neuerer Zeit bekannt gewordenen reversiblen Indikatoren für Titrationen mit Bromat[4] gibt R. Belcher[5]. Näher untersucht wurden α-Naphthoflavon, p-Äthoxychrysoidin,

[1] Wie die sehr eingehenden und planmäßigen Versuche der Verfasser erkennen lassen (Diagramme, Zahlen und zahlreiche Einzelheiten im Original), ist die Extraktionsquote aus *schwefelsaurer* Lösung und *bei Abwesenheit jeglicher Chloride* eindeutig die günstigste; ebenso erweist sich Chloroform als Extraktions- und Lösungsmittel, auch bezüglich des Trennbarkeitsquotienten Hg:Cu, dem Tetrachlorkohlenstoff deutlich als überlegen.

[2] Analytic. Chemistry **21**, 652 (1949).

[3] Diese Z. **115**, 332 (1939).

[4] Szebellédy, L. u. K. Schick: Diese Z. **97**, 186 (1934). — Szebellédy, L., u. K. Sik: Diese Z. **108**, 81 (1937). — Szebellédy, L., u. W. Madis: Diese Z. **114**, 116, 197 (1938); Mikrochim. Acta **1**, 226 (1937); **2**, 57 (1937); **3**, 1 (1938). — Schulek, E.: Diese Z. **102**, 111 (1935). — Schulek, E., u. P. Rosza: Diese Z.

Fuchsin und Apomorphin. α-Naphthoflavon gibt die schärfsten Endpunkte. Fuchsin und p-Äthoxychrysoidin werden allmählich zerstört, wenn der Endpunkt mehrmals überschritten wird. Apomorphin ist nur zur Titration von dreiwertigem Antimon geeignet und der Endpunkt ist hier von allen vier Indikatoren am wenigsten scharf.

8-Oxychinolin wird bestimmt, indem man in salzsaurer Lösung (die Lösung enthält 5 bis 10 Vol.% konz. Salzsäure) zuerst einen Überschuß von Bromid-Bromat, dann einen Überschuß Arsenit hinzufügt und schließlich mit der Bromatlösung unter Beigabe von α-Naphthoflavon austitriert. *Aluminium* kann nach Fällung als 8-Oxychinolat durch Bestimmung der Oxychinolinkomponente in dem Niederschlag wie vorangestehend bestimmt werden. R. Lang.

Die Titerstellung von Säuren mit Kaliumjodat nach I. M. Kolthoff[6] beruht auf der Umsetzung: $JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3J_2 + 3H_2O$. Versetzt man die Jodat-Lösung, welche Kaliumjodid und Natriumthiosulfat im Überschuß enthält, mit der zu bestimmenden Säure, so schreitet die Reaktion bis zum Verbrauch des Jodats fort und der erste Überschuß der Säure verursacht den Farbumschlag des zugesetzten acidimetrischen Indikators. Nahe dem Endpunkt ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein. Dies macht sich besonders in verdünnteren als 0,1 n Lösungen sehr störend bemerkbar; außerdem wird in diesen Lösungen auch der Farbumschlag der einfachen Indikatoren unscharf. Nach Versuchen von P. Oesper[7] lassen sich die Schwierigkeiten durch Verwendung eines Mischindikators aus 3 Tl. 0,1%iger Bromkresolgrünlösung und 2 Tl. 0,1%iger Methylrotlösung beseitigen, der bei p_H 5 scharf von grün nach rot umschlägt. Auch große Überschüsse an Kaliumjodid (1 g) und an Natriumthiosulfat, (0,8 g je 0,1 g KJO_3), beschleunigen die Umsetzung erheblich[8]. Das Kaliumjodid muß als Lösung zugesetzt werden, welche zuvor gegen den Mischindikator mit der zu prüfenden Säure neutralisiert wurde, da dieses Salz meist mehrere hundertstel Prozent freies Alkali enthält. Nach diesen Verfahren lassen sich starke Säuren noch in einer Verdünnung von 0,01 n sehr genau einstellen. A. Eichler.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Dithiocarbamido-hydrazin $NH_2CSNH \cdot NHCSNH_2$ ist nach J. Gupta und B. Chakrabartty[9]. ein zur Bestimmung verschiedener Metalle geeignetes Reagens. Folgende Metalle werden quantitativ gefällt: In

115, 185 (1939). — Uzel, F. L.: Čas. lék. česk. **15**, 143 (1935). — Hahn, F. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 571 (1942). — Raykhinsteyn, Z. G., u. T. V. Kocherigina: J. Anal. Chem. Russ. **2**, 173 (1947).

[5] Analytica Chimica Acta **3**, 578 (1949).

[6] Kolthoff, I. M.: J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1447 (1926).

[7] J. Chem. Educat. **26**, 588 (1949).

[8] Eggert, J.: Z. Elektrochem. **30**, 501 (1924). — Carriére, E., u. M. Dalpla: Compt. rend. **205**, 1157 (1937).

[9] J. Sci. a. Industr. Res. **8B**, 133 (1949).

saurer, neutraler und ammoniakalischer Lösung Ag^+ und Cu^{++}, in saurer und neutraler Lösung Hg_2^{++} und Hg^{++}, in neutraler Lösung Pb^{++}, in ammoniakalischer Lösung Cd^{++}, Zn^{++}, Ni^{++} undCo^{++}. Die Fällungen haben keine konstante Zusammensetzung und sind daher als Wägungsformen ungeeignet.

Bestimmung von Kupfer. Dieses kann als schwarzes, feinkörniges, paramagnatisches Cu(II)-derivat oder als weißes, grobteiliges, diamagnatisches und sich gut absetzendes Cu(I)-derivat niedergeschlagen werden. Den schwarzen Niederschlag erhält man durch Fällung der warmen, auf 100 ml 2 ml Eisessig enthaltenden Cu(II)-salzlösung mit einer frisch bereiteten 2%igen Lösung des Reagenses. Man läßt am Wasserbad sich absetzen, filtriert und wäscht mit warmem, einige Tropfen verdünnter Essigsäure enthaltendem Wasser. Den weißen Niederschlag erhält man durch Fällung aus heißer, 2 n salzsaurer Lösung in Gegenwart von 1 g Natriumsulfit. Der sehr rasch abfiltrierbare Niederschlag wird mit heißem, angesäuertem Wasser gewaschen. Beide Arten von Niederschlägen zersetzt man mit konzentrierter Salpetersäure und bestimmt das darin enthaltene Kupfer jodometrisch. Der absolute Fehler betrug in 9 Versuchen —0,6 bis + 0,2 mg.

Trennung des Kupfers von Eisen und Zink. Man scheidet das Kupfer wie vorher aus 2 n salzsaurer Lösung ab. Das Filtrat oxydiert man mit Bromwasser und bestimmt Eisen und Zink nach bekannten Verfahren.

Bestimmung von Cadmium. Man fügt einen mäßigen Überschuß des Reagenses zu der angesäuerten Cadmiumsalzlösung und gibt tropfenweise 5 n Ammoniak unter beständigem Umrühren hinzu. Man filtriert und wäscht den weißen Niederschlag mit heißem, einige Tropfen Ammoniak enthaltendem Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt und das Cadmium schließlich als $CdSO_4$ bestimmt.

Trennung von Kupfer und Cadmium. Das Kupfer wird wie früher aus 2 n salzsaurer Lösung gefällt und jodometrisch bestimmt. Im Filtrat wird nach weiterem Zusatz von Reagens das Cadmium wie vorher niedergeschlagen und gewogen. Die absoluten Fehler aller Bestimmungen halten sich etwa in den gleichen Grenzen wie die bei der Kupferbestimmung.

Colorimetrische Bestimmung von Wismut. Dieses gibt mit dem Reagens eine beständige gelbe Färbung, wenn die Konzentration der Säure oberhalb 0,03 n ist. Das Beersche Gesetz gilt in dem Konzentrationsbereich von 40,35 bis 0,4035 mg Bi auf 25 ml. Die Farbintensität ist unabhängig von der Menge des Reagenses. Geeignete Vergleichslösungen bereitet man aus reinstem basischem Wismutnitrat, das man aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert hat. Es genügen 3 Standards, eine Lösung mit 17 mg Bi für den Bereich von 40,35 bis 6,725, eine zweite mit 3,4 mg Bi für den Bereich 6,725 bis 1,345 und eine dritte mit 0,67 mg Bi auf 25 ml für den Bereich 1,345 bis 0,4035 mg. R. Lang.

Über die Cupferron-Auszüge und -Fällungen einer Reihe von Elementen geben N. H. Furman, W. B. Mason und J. S. Pekola[1] eine ausführliche Zusammenstellung der bisher bekannten Literaturangaben. Die Verfasser stellen aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Gleichungen für die Verteilungskoeffizienten zwischen organischem Lösungsmittel und wäßriger Phase auf; als wichtigste Folgerung ergibt sich daraus für die Extraktion: niedrige Acidität, Einhalten bestimmter pH-Bereiche, ausreichender Überschuß des Reagenses, bei mehrwertigen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1325 (1949).

Elementen geringes Volum der organischen Flüssigkeit, kleines Volum der wäßrigen Phase. Bei geeigneter Anwendung von Oxydation bzw. Reduktion lassen sich vor allem bei Eisen, Titan, Vanadin, Molybdän und Uran quantitative Mikrotrennungen durchführen, wobei auf Schwefelwasserstoff teilweise verzichtet werden kann. Für das Ausschütteln wird ein Scheidetrichter angegeben, bei dem man Quecksilber von unten hochsteigen läßt und dadurch die ätherische Schicht zum oberen Halse herausdrückt.

Als praktischer allgemeiner Arbeitsgang hat sich erwiesen: 50 ml wäßrige Phase mit 1—4 ml 5%iger Reagenslösung werden zweimal mit je 10 ml Äther ausgeschüttelt; nach zweimaligem Waschen wird das Metall aus der Ätherschicht durch zweimaliges Ausschütteln mit 10 ml 6 n Salpetersäure in die wäßrige Schicht übergeführt. In dieser wird mit Schwefelsäure und Salpetersäure wiederholt bis zur Zerstörung der organischen Substanz abgeraucht.

Zur Bestimmung der Metalle im Chloroformextrakt versetzt man die Chloroformlösung mit Salpetersäure (1:1), verdampft das Chloroform auf dem Wasserbad, raucht dann mit Schwefelsäure ab, fügt von neuem Salpetersäure, erhitzt bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln und vollendet die Oxydation durch tropfenweisen Zusatz von Perchlorsäure. Schließlich wird wieder bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. H. Zellner.

Über neue Anwendungen der qualitativen Reaktionen mit 8-Oxychinolin (Oxin) und über einige neu beobachtete Eigenschaften von Oxinaten berichten F. Feigl und G. B. Heisig[1].

Zur Prüfung verschiedener *Papiersorten* auf Aschebestandteile wie Aluminium-, Calcium- und Magnesiumoxyd tränkt man die zu vergleichenden Papiersorten mit einer Lösung von Oxin oder Dibromoxin in Chloroform oder mit einer wäßrigen Lösung von Oxin-5-sulfosäure oder 7-Jod-oxin-5-sulfosäure, verdunstet das Lösungsmittel und kann aus der mehr oder weniger starken UV-Fluorescenz auf einen Gehalt an anorganischen Bestandteilen schließen.

Fluor-Ion kann man dadurch nachweisen, daß man mit Aluminiumoxinat getränktes aschefreies Filtrierpapier den auf Fluorwasserstoff zu prüfenden Dämpfen aussetzt und dann im UV-Licht betrachtet. Infolge der Bildung von Aluminiumfluorid bzw. Hexafluoroaluminat-Ion verlieren die von Fluorwasserstoffdampf getroffenen Stellen die Eigenschaft zu fluorescieren.

Cyanid-Ion reagiert mit dem nicht fluorescierenden Kupfer(II)-oxinat unter Bildung von Kupfer(I)-cyanid und freiem Oxin. Dieses bildet mit Aluminium-Ion fluorescierendes Aluminiumoxinat, so daß hierdurch eine neue Reaktion auf Cyanid-Ion gegeben ist. A. Eichler.

Die Anwendung von 8-Oxychinolin zur Extraktion und photometrischen Bestimmung einiger Metalle überprüften C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington[2].

50 ml wäßriger Lösung, die 50—200 mg des Metalls enthält und durch Pufferlösungen (Natriumacetat + Salzsäure oder Essigsäure bzw. Natronlauge + Bicarbonat) einschließlich 10 ml einer 10%igen Kaliumtartratlösung auf einen bestimmten p_H-Wert gebracht ist, wurden mit 10 ml einer 1%igen Chloroformlösung von 8-Oxychinolin 1 min lang ausgeschüttelt und die Chloroformschicht

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 561 (1949).
[2] Analyst (London) **75**, 17 (1950).

in ein Gläschen mit 1 g wasserfreiem Natriumsulfat abgezogen. Die Absorption der Chloroformlösung wurde im Quecksilberlicht und Filter Ilford 601 + Chance Nr. 8, bei Eisen mit Filter Wratten 50 + Chance O.B. 2 gemessen.

Vollständige Ausschüttelung ergab sich bei folgenden p_H-Bereichen: Molybdän 1,6—5,6, Zinn 2,5—5,5; Aluminium 4,8—6,7 und 8,2—11,5 (diese ohne Tartrat); Eisen 2,5—12,5; Kupfer 2,8—14; Nickel 4,5—9,5; Mangan 7,2—12.5. Wismut, Kobalt und Antimon wurden nur teilweise ausgezogen. Der Hauptwert der Methode, die nicht selektiv ist, liegt in der Anwendung zur Entfernung von störenden Metallspuren bei Wahl eines geeigneten p_H-Wertes, z. B. zur Reinigung von Molybdäntrioxyd bei p_H 9 von Spuren Eisen, Kupfer usw. Analytische Reagenzien lassen sich auf diese Art schnell von Metallverunreinigungen befreien; besonders die sonst schwierige Bestimmung von Zinnspuren in Wolfram- oder Tantalverbindungen wird sehr erleichtert. H. Zellner.

Unlösliche Eisen(II)- und Eisen(III)-cyanide sind nach Versuchen von M. Kohn[1] in Natriumpyrophosphatlösungen löslich. Berliner Blau bildet z. B. mit gesättigter Natriumpyrophosphatlösung bei Zimmertemperatur eine klare Lösung, die Natrium-Eisen(II)-cyanid und Natrium-Eisenpyrophosphat enthält:

$$Fe_4[Fe(CN)_6 + 4Na_4P_2O_7 = 3Na_4[Fe(CN)_6] + 4NaFeP_2O_7 .$$

Die Eisen(II)-Ferrocyanide von Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Uran und Mangan werden ebenfalls durch Natriumpyrophosphatlösung leicht gelöst.

Auch die Eisen(III)-cyanide von Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt werden gelöst unter Bildung von Natriumeisen(III)-cyanid und den entsprechenden Pyrophosphaten, z. B.:

$$Cu_3[Fe(CN)_6]_2 + 3Na_4P_2O_7 = 2Na_3[Fe(CN)_6] + 3CuNa_2P_2O_7 .$$

Silbereisencyanide werden mit Alkalirhodaniden nach weiteren Versuchen von M. Kohn[2] quantitativ in Silberrhodanid übergeführt. Höhere Konzentrationen an Rhodanid bewirken sogar vollständige Lösung. Fällt man z. B. 5 ml 0,1 mol Kaliumeisen(II)-cyanidlösung mit 20 ml 0,1 mol Silbernitratlösung, so genügen 3,5 g Kaliumrhodanid, bzw. 3 g Ammoniumrhodanid zur Lösung des Silbereisen(II)-cyanids.
U. Feldmann.

Über die Messung der Feuchtigkeit eines Gases berichten N. V. Zdanova, R. L. Sljusareva und P. A. Tesner[3]. Die Bestimmung erfolgt mit Indikatoren und durch Messung des Taupunktes. Als farbiger Indikator wurde Kobaltchlorid verwendet, welches in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit blauviolett bis rosa gefärbte Krystallhydrate bildet. Der Indikator wird hergestellt, indem man Tonerde- oder Silicagelkörner 10—15 min lang mit 5%iger Kobaltchloridlösung tränkt und dann auf 180—200° erhitzt. Die Regeneration des Indikators erfolgt bei gleicher

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 559 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 557 (1949).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 647 (1949) [Russisch].

Temperatur. Die Empfindlichkeit der Indikatoren wurde durch Taupunktbestimmung festgestellt. Ein mit Kobaltchlorid getränktes Silicagel ändert seine Farbe bei einer Luftfeuchtigkeit von 3 g/m³ entsprechend einem Taupunkt von −4 bis −5°, während bei einem Indikator auf Tonerdebasis schon bei einer Luftfeuchtigkeit von 1 g/m³ bzw. bei einem Taupunkt von −15 bis −17° eine Farbänderung eintritt. Die Anwendung der beschriebenen Indikatoren gestattet mit einer Genauigkeit von 1–2° Taupunkt die Feuchtigkeit in untersuchtem Gas zu ermitteln. Agressive Gase wie Chlor und SO_2 verändern oder zerstören den Indikator. A. Trofimow.

Zur Wasserbestimmung nach der Methode von Karl Fischer schlagen Wn. Seaman, W. H. McComas und G. A. Allen[1] vor, das Fischersche Reagensgemisch[2] in zwei Teile zu teilen. Der eine Teil (A) enthält SO_2 in Methanol-Pyridin gelöst, der 2. Teil (B) Jod in Methanol. Die zu prüfende Substanz wird in A gelöst oder suspendiert und dann mit B titriert. Der Vorzug dieser Arbeitsweise gegenüber dem üblichen Verfahren ist die größere Titerbeständigkeit der Lösungen, deren Wirkungswert also nicht so oft überprüft werden muß. Dadurch können beträchtliche Mengen der teuren Reagenzien erspart werden.

Das Titrationsende kann auch, wie bereits C. Wernimont und F. J. Hopkinson[3] angaben, elektrometrisch nach der Dead-Stop-Methode festgestellt werden.

Lösung A: Zu 950 ml eiskaltem, absolutem Methanol werden 190 g flüssiges Schwefeldioxyd gegeben. Nach dem Mischen fügt man 950 ml wasserfreies Pyridin, zunächst langsam, hinzu. Es ist günstig, zunächst das Schwefeldioxyd zu wiegen und dann im richtigen Verhältnis (je 1 g Schwefeldioxyd je 5 ml Methanol und Pyridin) die Lösungsmittel zuzugeben.

Lösung B: 60 g sublimiertes Jod werden in 2 l absolutem Methanol gelöst.

Bestimmung des Wasser-Gegenwertes von Lösung B: 25 ml von Lösung A werden in einen trockenen 125-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Lösung B zum Endpunkt titriert. Dann werden zu einer genau gewogenen Menge von 0,08 bis 0,09 g Wasser 25 ml Lösung A gegeben und ebenfalls mit Lösung B austitriert. Der Wasser-Gegenwert von Lösung B (d. h. Gramm Wasser äquivalent zu 1 ml Lösung B) ist dann $C = A/B$ (A = Gramm Wasser, B = Milliliter Lösung B).

Bestimmung des Wassergehaltes einer Probe: 25 ml von Lösung A werden mit Lösung B titriert (Verbrauch D ml). Die Probe wird zu 25 ml Lösung A gegeben und ebenfalls mit Lösung B titriert (Verbrauch E ml). Dann erhält man:

$$\% \, H_2O = \frac{(E - D) \cdot C \cdot 100}{\text{Gewicht der Probe in Gramm}}.$$

Man kann die Wasserbestimmung auch so ausführen, daß man mit einem kleinen Überschuß an Reagens B versetzt und *sofort* mit Standard-Wasserlösung in Methanol zurücktitriert. Schon bei 3 min langem Stehen findet bei Raumtemperatur auch bei geringem Jodüberschuß eine merkliche Zersetzung statt. Bei −10 bis −15° C kann die Probe mit einem Überschuß von 10 ml Jodlösung bis zu 10 min ohne merkliche Zersetzung stehen. U. Feldmann.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 510 (1949).

[2] Fischer, Karl: Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1935).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 272 (1943).

Die Bestimmung von Wasser in Chlorwasserstoff entwickelten Ernest C. Milberger, K. Uhrig, H. C. Becker und H. Levin[1] als Schnelltitrationsverfahren mit Hilfe des Reagenses nach Karl Fischer[2].

Ausführung: Man benötigt als Lösungsmittel für den Chlorwasserstoff ein Gemisch aus 4 Teilen von über Kaliumhydroxyd getrocknetem, destilliertem Pyridin und 3,5 Teilen zweimal destilliertem Methanol. Das nach Vorschrift bereitete Fischer-Reagens[2] enthält etwa 1,5 mg Wasser je ml. Zur Einstellung werden 25 ml des Pyridin-Methanol-Gemisches mit einem kleinen Überschuß Fischer-Reagens versetzt. Diesen titriert man mit einer Wasser-Methanol-Lösung (5 ml Wasser in 2 l Methanol). Hierauf fügt man genau 10—25 ml Reagens hinzu und titriert mit Wasser-Methanol-Lösung zurück. Der Endpunkt ist durch messinggelbe Färbung der Lösung ausgezeichnet, der nur langsam von Rotbraun über Gelbbraun erreicht wird und die eine Lösung von 75 mg Kaliumdichromat in 250 ml Wasser annähernd wiedergibt. Der Titrationskolben muß vor Zutritt der Luftfeuchtigkeit während der ganzen Zeit ausgeschlossen sein. Man berechnet nun den Wert *R*, nämlich das Verhältnis der Volumina Fischer-Reagens und Wasser-Methanol-Lösung. Der Titer des Fischer-Reagenses (Faktor F) wird bestimmt durch Zugabe von 20 mg Wasser (genau im Wägeglas gewogen) zur wasserfreien Lösung im Kolben. Dann fügt man einen Überschuß von 5—10 ml Fischer-Reagens zu und titriert mit der Wasser-Methanol-Lösung zurück. Den Verbrauch an Reagens durch das Wasser berechnet man mit Hilfe von R. Der F-Wert wird aus dem Quotienten ml verbrauchtes Reagens mg zugesetztes Wasser erhalten.

Zur Bestimmung selbst gibt man 75 ml des Pyridin-Methanol-Lösungsmittels in den Kolben, entwässert es durch Zusatz eines Überschusses an Fischers Reagens und titriert auf Messingfarbe mit der Wasser-Methanol-Lösung. Hierauf versetzt man mit V ml Fischer-Reagens, verschließt den Kolben zur Abhaltung der Feuchtigkeit, wägt auf wenigstens 0,1 g genau und verbindet ihn sodann mit der Chlorwasserstoff-Leitung. Der Kolben ist in ein Eisbad zu setzen. Man leitet eine HCl-Menge von 10—15 g ein, was in wenigen Minuten der Fall ist, und wägt erneut, nachdem der verschlossene Kolben gut geschüttelt wurde. Dann wird der Überschuß an Fischers Reagens zurücktitriert.

Bedeutet U die Anzahl ml der Wasser-Methanol-Lösung, die zur Rücktitration des ungebrauchten Reagenses nach Einleiten der HCl-Probe ermittelt wurden, so ergibt sich die Menge

$$\text{Wasser in } \% = \frac{\text{F(V} - \text{U.R)}}{10 \times \text{HCl-Einwaage}}.$$

Anwesenheit von n-Butan, Isobutan, Isobuten, 2-Buten und Butadien stört die Bestimmung nicht. Schwefelwasserstoff und Methyl-(Äthyl-)mercaptan werden von Jod allerdings oxydiert. Drückt man den Verbrauch an Fischers Reagens in Äquivalenten Wasser aus, so entspricht je 1 Mol der Mercaptane 0,5 Mol, 1 Mol Schwefelwasserstoff 1 Mol Wasser, so daß man eine Korrektur durchzuführen vermag, wenn die Menge der Sulfide ermittelt worden ist.

H. Freytag.

Beim Mikronachweis von Lithium auf dem Objektträger ist nach C. J. van Nieuwenburg und G. Nitenbroek[3] wasserfreier Benzylalkohol als Extraktionsmittel dem sonst meist verwendeten Isoamyl-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1192 (1949).
[2] Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936).
[3] Analytica Chimica Acta **3**, 572 (1949).

alkohol oder Dioxan vorzuziehen. In kaltem Benzylalkohol ist Lithiumchlorid erheblich mehr löslich als in siedendem Dioxan, allerdings ist auch die Löslichkeit der übrigen Alkalichloride etwas größer. Beim Lithiumnachweis schaden aber geringe Mengen anderer Alkalimetalle nicht. Benzylalkohol kann durch eine einfache Destillation über Calciumoxyd wasserfrei erhalten werden.

Zur Abtrennung werden die Chloride mit einem Tropfen Benzylalkohol über einem Mikrobrenner erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung mit Hilfe eines Platindrahtes dekantiert und dann eingedampft. Für den mikroskopischen Nachweis im Rückstand eignet sich die Überführung in Lithiumperchlorat, $LiClO_4 \cdot 3\,H_2O$. Man versetzt mit einem kleinen Tropfen 5%iger Überchlorsäurelösung und erwärmt vorsichtig, bis an den Rändern Krystallisation einsetzt. Das Lithiumperchlorat bildet lange hexagonale Nadeln, die aus 1%iger Lithiumchloridlösung bis zu 3 mm lang werden, in verdünnteren Lösungen werden sie kleiner und neigen zur Bildung fächerähnlicher Aggregate. In reinen Lithiumlösungen ist die Empfindlichkeit etwa 1 Teil Lithium in 100000 Teilen Wasser. Magnesium- und Ammonium-Ionen stören. Man scheidet Magnesium mit KOH-Lösung ab, zentrifugiert, extrahiert in der klaren Lösung mit Benzylalkohol und prüft mit Perchlorat. U. Feldmann.

Zur Bestimmung von Kupfer in sulfidischen Erzen empfehlen Ch. A. Goetz, H. Diehl und C. C. Hach[1] die Zersetzung der Probe mit Perchlorsäure.

Man versetzt mit 15 ml 70%iger Perchlorsäurelösung, erhitzt am Rückflußkühler schnell zum Kochen, läßt 5 min lang schwach sieden, kühlt etwas, fügt 50 ml Wasser hinzu, kocht 5 min zur Entfernung von Chlor, kühlt wieder und neutralisiert mit Ammoniaklösung (1:1) bis zum beginnenden Auftreten des Kupfer-Ammoniakkomplexes (braungrüne Mischfarbe von braunem Eisenhydroxyd und blauem Komplex). Sollte die Farbe schon in blau übergehen durch zuviel Ammoniak, so muß man wieder verdünnte Schwefelsäure bis zum Auftreten des braun-grünen Farbtones zufügen. Die schwach basische Lösung wird auf etwa 150 ml verdünnt, in Eiswasser gekühlt und mit 2 g Ammoniumbifluorid und 2 g Kaliumjodid (in 40%iger Lösung) versetzt. Dann wird sofort unter dauerndem Umschütteln mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Wenn die Lösung nur noch schwachgelb gefärbt ist, gibt man 2 ml 2%ige Stärkelösung hinzu und titriert, bis die Jodstärkefarbe nur noch langsam zurückkehrt. Nun gibt man 2 g Kaliumrhodanid (in 40%iger Lösung) zu und titriert tropfenweise bis zum völligen Verschwinden der Blaufärbung. U. Feldmann.

Kupfer, Quecksilber und Arsen neben sehr viel Eisen und in den Mengenverhältnissen, wie sie besonders *für Unterwasser-Schutzanstriche* angewendet werden, bestimmt M. Jean[2] nebeneinander ohne besonderen Trennungsgang. Das *Kupfer* wird dabei als Salicylaldoxim-Verbindung gefällt und gewogen, das *Quecksilber* wird nach C. Mahr[3] als Reineckat abgeschieden und als solches zur Wägung gebracht. Die volumetrische Bestimmung über die jodometrische Titration des im Reineckat-Komplex enthaltenen Chroms bietet keine Vorteile. Das *Arsen* wird nach

[1] Analyt. Chemistry **21**, 1520 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 100 (1949).
[3] Diese Z. **104**, 241 (1936).

Fällung mit Magnesiamixtur in Gegenwart von Citronensäure als Pyroarsenat zur Wägung gebracht; auch kann man das Arsen im Magnesiumammoniumarsenat-Niederschlag nach Lösen in 1:4 verdünnter Schwefelsäure nach Suzanne Tribalat[1] volumetrisch bestimmen. A. Eichler.

Über die polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen bei Verwendung von Pyrophosphat als Grundlösung berichten C. A. Reynolds und L. B. Rogers[2]. In einer Lösung, die die Pyrophosphato-Komplexe dieser Metalle enthält, besteht Proportionalität zwischen polarographischer Stufenhöhe und Metallkonzentration. In 0,1 m Pyrophosphatlösung wird Kupfer in 2 Stufen reduziert. Halbwellenpotentiale — 0,40 und — 1,33 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Für die Reduktion von Pb II zu Metall und von Fe III zu Fe II gelten die Halbwellenpotentiale — 0,69 bzw. — 0,82 Volt. Des geringen Unterschiedes halber erhält man für die beiden letzten Metalle nur eine gemeinsame Stromstufe. Das in der ersten Stromstufe für Kupfer auftretende Maximum wird mit Hilfe von Gummiguttlösung unterdrückt. Gelatine unterdrückt auch das Kupfermaximum, es erniedrigt aber in der dazu notwendigen Menge den Diffusionsstrom der Bleiwelle auf einen Bruchteil seines wirklichen Wertes. Sn IV stört weder als Suspension von Zinndioxyd noch in Pyrophosphatlösung. Stickoxyde stören und sind daher zu entfernen. Überschüssige Säure ist mit Natronlauge abzustumpfen.

Anwendung auf Messing. 0,1 g löst man in 1 ml HNO_3, kocht die Stickoxyde fort und füllt mit 0,1 n Natriumpyrophosphatlösung zu 250 ml auf. Zu 50 ml dieser Lösung gibt man 1 ml 2% Gummiguttlösung und 1 g Natriumsulfit und polarographiert. Bis 0,2% Eisen beeinflußt kaum die Stromstufe von Blei.

Aluminium-Zink-Beryllium- und Magnesiumlegierungen löst man besser in 2 ml (1 + 1) Salzsäure und gibt anschließend 0,5 ml Salpetersäure zu. Weiter verfährt man wie bei Messing.

Zu der vorstehenden Methode macht Ch. A. Reynolds[3] gegenüber Einwendungen von L. Meites und E. L. Colichman[4] genauere Angaben über den einzuhaltenden p_H-Wert und über die Wirkung der Gelatine-Konzentration. Der optimale p_H-Bereich liegt zwischen 9 und 11. 0,01% Gelatine unterdrückt nicht ganz das Cu-Maximum und senkt die Bleiwelle um 10%. Mit 0,001% Gelatine wird das Cu-Maximum nicht genügend unterdrückt, um den Bleidiffusionsstrom bestimmen zu können. Bei Gelatine-Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,001% wird entweder der Diffusionsstrom zu niedrig oder es überlappen sich die Wellen.

R. Lang.

Der gravimetrischen Bestimmung von Kupfer, Eisen, Aluminium und Titan mit N-Benzoylphenylhydroxylamin gibt S. Ch. Shome[5] den Vorzug vor der Bestimmung mit Kupferron, da N-Benzoylphenylhydroxylamin verschiedene Vorzüge wie bessere Löslichkeit und Beständigkeit, günsti-

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 149 (1947); vgl. diese Z. **130**, 259 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 176 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 758 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 758 (1949).
[5] Analyst **75**, 27 (1950).

geres Gewichtsverhältnis besitzt, weil man die Niederschläge ohne Glühen direkt wägen kann, weil die Kupferbestimmung durch Blei und Quecksilber nicht gestört wird usw. Nachteilig ist die schlechte Verträglichkeit des Komplexes gegen starke Mineralsäuren, die z. B. eine Trennung des Eisens von Aluminium, Chrom oder Phosphorsäure verhindern. Mit dem Reagens, zu dessen Herstellung eine leichte Abänderung der Vorschrift von E. BAMBERGER[1] angegeben ist, kann eine Reihe von Schwermetallen sowie Al, Ce, Ti usw. in schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung gefällt werden. Bei Einhalten von p_H 4,0 kann Eisen oder Kupfer bzw. Aluminium in Gegenwart von Co, Cd, Pb, Hg(II), Mn, Ni, U (VI) und Zn gefällt werden; die ersten drei stören sich jedoch untereinander, ebenso stört dabei Sn, Ti und Zr in saurer Lösung. Die Eisenbestimmung wird auch durch Chrom gestört; Kupfer läßt sich bei p_H 4,6 neben Phosphat, Arsenat und Arsenit bestimmen, nicht aber neben Eisen und Aluminium.

Fällung von Kupfer bzw. Eisen oder Aluminium. Eine Lösung von etwa 0,025 g Kupfer (bzw. 0,015 g Eisen oder 0,01 g Aluminium) und 5 ml 1,08 n Schwefelsäure (bei Alaun kein Säurezusatz!) wird auf 400 ml verdünnt, auf höchstens 65° angewärmt und mit 15–20 ml warmer alkoholischer Lösung von Benzoylphenylhydroxylamin ($1^3/_4$ der theor. Menge) ausgefällt. Mit 10 ml 10%iger Natriumacetatlösung wird auf etwa p_H 4,0 gehalten. Man beläßt unter gelegentlichem Umrühren den Kupferniederschlag 1 Std, die anderen Niederschläge 2 Std, auf dem Wasserbad, wobei ein Anlegen der Niederschläge am Becherrand zu verhindern ist. Man filtriert durch Frittentiegel, wäscht mit warmem Wasser, trocknet bei 110° und wägt als $Cu(C_{13}H_{10}O_2N)_2$ bzw. $Fe(C_{13}H_{10}O_2N)_3$ oder $Al(C_{13}H_{10}O_2N)_3$.

Titansulfatlösung, entsprechend 0,1 g TiO_2, wird auf 400 ml verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Nicht über 25° erwärmend fällt man langsam mit der doppelten theoretischen Menge der 10%igen alkoholischen Lösung des Reagenses unter ständigem Rühren aus. Man läßt 45 min stehen, filtriert, wäscht mit schwacher Salzsäure, die 1% Reagens enthält, verglüht und wägt als TiO_2. Mit viel Tartrat-Ion läßt sich Titan von Aluminium trennen, von Eisen oder Phosphat dagegen nicht. H. ZELLNER.

Für die Analyse von Beryllium-Kupfer-Legierungen eignet sich nach EMMA E. BASKERVILLE[2] das folgende Verfahren, bei welchem zunächst das vorhandene Kupfer durch Fällung mit Schwefelwasserstoff entfernt wird.

Wenigstens 2 g Probe werden mit Wasser befeuchtet und in möglichst wenig Salpetersäure (etwa 10 ml) gelöst. Nach dem Eindampfen zur Trockne nimmt man mit 20 ml Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser auf 200 ml und erhitzt nahe zum Sieden, wobei eine klare Lösung, außer bei Gegenwart von Silber, entsteht. Bei Anwesenheit von Silicium oder Chrom kann es notwendig sein, mit Schwefelsäure oder Perchlorsäure zum Rauchen zu erhitzen, damit sich alles löst. Die heiße Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das abgeschiedene Kupfersulfid wird unter Saugen filtriert, mit heißem Wasser, das mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, gewaschen. Das Filtrat wird gekocht, bis es schwefelwasserstofffrei ist. Die Lösung dient zur Bestimmung von Beryllium,

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1116 (1919).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1089 (1949).

Zirkon, Kobalt, Nickel, Phosphor und Chrom. *Beryllium* kann in Abwesenheit von Eisen (als Verunreinigung), Phosphor oder Zirkon unmittelbar bestimmt werden. Man fügt einige Gramm Ammoniumchlorid hinzu, fällt heiß mit Ammoniak, filtriert, wäscht mit heißer Ammoniumchloridlösung, glüht bei 1000° C und wägt als BeO. *Zirkonium* muß vor Beryllium gefällt werden. Man gibt zu der 10 Volumprozent Salz- oder Schwefelsäure enthaltenden Lösung nach Abkühlen auf 10° C eine 6%ige Lösung von Kupferron langsam hinzu, bis an der Eintropfstelle ein feiner Niederschlag entsteht. Nach Filtrieren und Waschen mit kalter 5%iger Salzsäure, die 1,5 g Kupferron pro Liter enthält, wird bei 1000° C geglüht und als ZrO_2 gewogen. Vor der Berylliumbestimmung im Filtrat muß das Kupferron durch Abrauchen mit 10 ml Salpetersäure und 20 ml Schwefelsäure zerstört werden.

Phosphor kann vor oder nach der Kupferentfernung in bekannter Weise mit Ammoniummolybdat gefällt und nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen bei 100° C gewogen werden.

Nickel wird im Anschluß an die Berylliumbestimmung mit Cyanid titriert oder mit Dimethylglyoxim gefällt. *Kobalt* kann mit Hilfe von 1-Nitroso-2-Naphthol nach Entfernung von Kupfer, Beryllium und Zirkon gefällt oder colorimetrisch mit Salzsäure bestimmt werden. *Silber* wird aus schwach salpetersaurer Lösung mit Salzsäure (3:100) als Silberchlorid gefällt. Für die *Silicium*bestimmung löst man 4 g Probe in 20 ml Salpetersäure und 20 ml Schwefelsäure (1:1) in der Hitze, versetzt mit Überchlorsäure, dampft ein, verdünnt, filtriert und glüht den Niederschlag im Platintiegel. Zur Prüfung auf Reinheit wird wie üblich mit Flußsäure abgeraucht. Im Filtrat des Kieselsäureniederschlages, vereinigt mit dem mit der Sodaschmelze des Fluorierungsrückstandes wird *Chrom* mit Eisen(II)-ammoniumsulfat titriert. U. Feldmann.

Für die colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Magnesium und Magnesiumlegierungen eignet sich nach H. H. Willard, R. E. Mosher und A. J. Boyle[1] sehr gut die Reaktion mit Dithiooxamid (Rubeanwasserstoffsäure). Das Verfahren ist rasch ausführbar, genau und erfordert nur geringe Substanzmengen.

Erforderliche Reagenzien: Gepuffertes Reagens für die colorimetrische Bestimmung: 300 g Natriumacetat werden in 300 ml H_2O gelöst, durch einen Gooch-Tiegel filtriert und mit 280 ml Eisessig versetzt. Ferner werden 0,2 g fein gepulvertes Gummiarabicum in 20 ml H_2O und, davon gesondert, 0,1 g Dithiooxamid in 20 ml Alkohol gelöst. Beide Lösungen werden schwach angewärmt, zu der essigsauren Pufferlösung gefügt, und das Ganze wird auf 1 Liter aufgefüllt. — Malonsäurelösung: 200 g Malonsäure werden in 500 ml H_2O gelöst, mit NH_3 neutralisiert, bis die Lösung schwach nach NH_3 riecht, und auf 1000 ml aufgefüllt. — Methylorangelösung: 1 g Methylorange auf 1000 ml H_2O. — Standard-Kupferlösung: 393 mg Cu $SO_4 \cdot 5\ H_2O$ auf 1000 ml H_2O. Die Lösung enthält 1 mg Cu je Milliliter.

Zur Bestimmung von Cu in Mg-Legierungen werden 2 g Substanz im 400-ml-Becherglas mit 50 ml H_2O und der gerade genügenden Menge konzentrierter HNO_3 gelöst. Nach Vertreiben der Stickoxyde wird die Lösung in einen 250-ml-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt. Je 25 ml hiervon werden in einen 100-ml-Meßkolben bzw. in ein Becherglas gefüllt. Die Lösung in dem Becherglas wird nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorange mit konzentrierter NH_3 bis zum Farbumschlag versetzt. Die gleiche Tropfenzahl an NH_3 wird zu

[1] Analytic. Chemistry **21**, 598 (1949).

der in dem Meßkolben befindlichen Lösung zugesetzt. Ferner werden 5 ml der 20%igen Malonsäurelösung und 25 ml des gepufferten Farbreagenses zugesetzt. Sodann füllt man auf 100 ml auf und colorimetriert nach 30 min in einem photoelektrischen Colorimeter unter Verwendung eines Blaufilters.

Die Bestimmung des Kupfers in Magnesiummetall wird in fast gleicher Weise ausgeführt, mit dem Unterschied, daß nur 5 ml gepuffertes Farbreagens verwendet werden. Man wartet 60 min bis zur Farbmessung.

Der Zusatz von Malonsäure verhindert den störenden Einfluß von Al und Fe. Phosphate, Sulfate, Perchlorate und Chloride in Mengen von 1 g stören nicht. Die Methode ist geeignet für Lösungen, die neben Cu noch Al, Zn, Mn, Fe, Cd und Ni in den Mengen enthalten, wie sie in Magnesiumlegierungen vorkommen.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Kupferbestimmung in Eisen- und Nichteisenlegierungen sowie in biologischem Material wird untersucht. F. Meyer-Wildhagen.

Cadmium. Der Nachweis von Cadmium als *Sulfid* ist nach E. van Dalen und G. de Vries[1] besonders empfindlich und spezifisch, wenn man die Reaktion als Tüpfelreaktion ausführt.

Die durch Kupfer blau gefärbte Lösung wird in ganz kleinen Anteilen mit Kaliumcyanidlösung versetzt, bis die Färbung eben verschwunden ist. Ein Überschuß an Kaliumcyanid muß vermieden werden, so daß also bei Abwesenheit von Kupfer gar kein Kaliumcyanid zugegeben werden darf. Dann bringt man einen Tropfen 10%iger Natriumsulfidlösung auf Filtrierpapier und läßt hierauf aus einer Capillare einen Tropfen der zu prüfenden Lösung einsaugen. Der bei Gegenwart von Cadmium auftretende gelbe Fleck bildet, wenn noch Spuren Quecksilber, Wismut oder Blei nach den vorangegangenen Trennungen zugegen sind, eine gelbe Zone um den von diesen Metallen verursachten dunklen Fleck.

Zum *Nachweis von Cadmium neben Kupfer* entfernen P. C. Gaines und R. Woodriff[2] das Kupfer durch Reduktion mit Natriumhyposulfit $Na_2S_2O_4$ in ammoniakalischer Lösung. Durch Erhitzen der reduzierten Lösung wird das ausgeschiedene Kupfer leicht filtrierbar. Für 0,5 g Kupfer sind etwa 2 g Reduktionsmittel erforderlich. Andere Elemente der 2. Gruppe außer Arsen stören nicht. A. Eichler.

Über einen *spezifischen Nachweis des Cadmiums* berichtet A. A. Komarovskaja[3]. Bei Zugabe von gesättigter Kaliumjodidlösung und konzentriertem Ammoniumhydroxyd zu einer verdünnten Cadmiumsalzlösung wird ein Komplexsalz von der Zusammensetzung:

$$CdJ_2 \cdot 2NH_3 \cdot 0{,}3\ H_2O \text{ oder } Cd(NH_3)_2J_2 \cdot 0{,}3\ H_2O$$

gebildet, das als ein weißer Niederschlag ausfällt. Die Bestimmung kann auch in Gegenwart anderer Kationen, mit Ausnahme von Pb, Sb und As erfolgen.

Die zu untersuchende Lösung wird mit feinen Eisenspänen 2—3 min gekocht und dann filtriert. Das Filtrat wird mit 5 ml konzentriertem Ammoniumhydroxyd und 0,5—1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd versetzt, erwärmt und filtriert. Zum

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 567 (1949).
[2] J. Chem. Educat. **26**, 166 (1949).
[3] Ž. Obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **19**, 1459 (1949) [Russisch].

Filtrat werden 0,5 g Kaliumjodid zugegeben, die Lösung wird geschüttelt und nach 7—10 min filtriert. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit wenig 2 n Salpetersäure gelöst. Durch die saure Lösung ($p_H = 3$) wird H_2S geleitet. Die Bildung eines kanariengelben Niederschlages oder einer gelben Färbung weist auf die Gegenwart von Cadmium hin. $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ g Cd/ml können auf diese Art noch erkannt werden. Dauer der Analyse 20 min. A. Trofimow.

Für die colorimetrische (spektrophotometrische) Bestimmung kleiner Mengen von Bor haben G. H. Ellis, Elizabeth G. Zook und O. Baudisch[1] aus 60 geprüften Verbindungen 1,1'-*Dianthrimid* (Dianthrachinoylamin) als die geeignetste gefunden. Eine Herstellungsmethode für das Reagens geben A. Eckert und K. Steiner[2] an. Es wird als 0,02%ige Lösung in konz. Schwefelsäure verwendet und gibt mit Borsäure Blaufärbung, deren Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge 620 mμ liegt und deren Konzentrationsabhängigkeit dem Beer'schen Gesetz folgt. Die Reaktion kann in Porzellan- und alkalibeständigen Glasgeräten, nicht aber in Platingeräten ausgeführt werden, in denen das Reagens rasch dunkel wird. Bei Zimmertemperatur wird die größte Farbtiefe nur sehr langsam erreicht, auch bei 90° tritt sie erst nach 3 Std ein.

Bestimmung in pflanzlichem Material nach nasser Veraschung: 25—50 mg der feinst zerkleinerten Probe werden in einem alkalibeständigen Reagensglas mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure und etwa 10 mg festem Calciumhydroxyd versetzt. Wenn beim Erhitzen Verkohlung eingetreten ist, kühlt man ab, gibt 1 Tropfen konzentriertes Wasserstoffperoxyd zu und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach 3—4maligem Wiederholen ist die Lösung farblos. In je 1 weiteres Reagensglas gibt man Borsäurestandardlösung mit 0,5, 1,5 und 3 γ Bor sowie 1 ml 0,1 n Calciumhydroxydsuspension und bringt bei 125° im Trockenschrank zur Trockene. Zu diesen Standardproben sowie einem Blindversuch fügt man 2 ml 0,07 n Schwefelsäure und 10 mg Calciumhydroxyd und behandelt genau wie die Proben weiter. Alle diese Reagensgläser werden dann im Trockenschrank von den letzten Resten Feuchtigkeit befreit, mit 5 ml 0,02%iger 1,1 -Dianthrimidlösung in konzentrierter Schwefelsäure versetzt, 3 Std auf 90° erwärmt, im Exsiccator erkalten gelassen und mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die entstandenen Färbungen sind einige Stunden haltbar. Man mißt bei 620 mμ die Absorption im Vergleich gegen die Blindprobe.

Die 0,02%ige Dianthrimidlösung wird aus einer 0,4%igen Stammlösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Verdünnen mit konzentrierter Schwefelsäure jeweils frisch hergestellt. A. Eichler.

Zum qualitativen Nachweis von Thallium benützen C. W. Sill und H. E. Peterson[3] die von P. Pringsheim und H. Vogels[4] gemachte Beobachtung, daß einwertiges Thallium im Ultraviolettlicht von 2500 Å in Gegenwart überschüssiger Chlor-Ionen hellblaue Fluorescenz zeigt.

Störend wirken viele Metalle und Säuren, von denen man durch Extraktion mit Dithizon aus ammoniakalischer Citrat-Cyanidlösung trennt, da bei einer Natriumcarbonat-Natronlauge-Trennung kleine

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1345 (1949).
[2] Monatsh. f. Chem. **35**, 1129 (1914).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1266 (1949).
[4] Physica **7**, 225 (1940).

Mengen Thallium vollständig vom Niederschlag adsorbiert werden und so der Feststellung entgehen können.

Bei Ausführung der Prüfung erhält man nach Verdampfen des Dithizonextraktes und Oxydation von organischer Substanz das Thallium als Lösung in etwa 1 ml konzentrierter Schwefelsäure. Nach Zusatz von 25 ml Wasser und genügend Natriumbisulfit kocht man, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist. Man filtriert die erkaltete Lösung und verdünnt das klare Filtrat auf 50—100 ml. Einen Teil dieses Filtrates sättigt man mit Natriumchlorid und prüft auf Fluorescenz. Wenn keine Fluorescenz beobachtet wird, aber fluorescenzauslöschende Ionen, etwa Wismut oder Cadmium nachzuweisen sind, versetzt man den zweiten Teil der Lösung mit etwas Bisulfit, macht mit Natriumcarbonat schwach alkalisch und filtriert schnell durch ein nicht zu dichtes Filter. Das Filtrat wird mit soviel Schwefelsäure versetzt, als genügt, um es schwach anzusäuern und das Schwefeldioxyd zu verjagen, man befreit durch kurzes Kochen von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, kühlt ab, sättigt mit Natriumchlorid und prüft wieder auf Fluorescenz.

Zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen von Thallium in Erz und Flugstaub — es handelt sich um tausendstel Prozente — extrahieren C. W. Sill und H. E. Peterson[1] nach einem Schmelzaufschluß mit Natriumpyrosulfat aus ammoniakalischer Citrat-Cyanidlösung mit einer Lösung von Dithizon in Chloroform und titrieren das abgetrennte Thallium jodometrisch. In der Originalarbeit ist die Durchführung der Bestimmung in allen Einzelheiten eingehend beschrieben. Die Arbeitsvorschrift eignet sich nicht zur kurzen Wiedergabe, weshalb auf die Originalarbeit verwiesen werden muß. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Cyanwasserstoff, der aus Pflanzenmaterial durch Zersetzung von Glucosiden langsam entwickelt wird, empfehlen G. W. Baker und S. Taubes-Steinfeld[2] die Verwendung von Gefäßen nach E. J. Conway[3] oder für größere Materialmengen niedrige Wägegläschen (30 × 60 mm), in die Petrischälchen gestellt werden. Im äußeren Gefäß bedeckt man 0,5—1 g der gut gemischten, fein gemahlenen Probe mit 6 ml Wasser von 60°. In das innere Gefäß bringt man 1—2 ml 10%iger Kalilauge und verschließt gasdicht (Bestreichen des Deckelrandes mit Vaseline). Nach 3 Tagen fügt man 2 ml Wasser von 80° zur Probe und läßt noch 1 Tag stehen. Dann fügt man ein wenig Kaliumjodid zur alkalischen Lösung und titriert mit 0,1 n oder 0,02 n Silbernitratlösung. In den Versuchen der Verfasser wurden bei Verringerung der Probenmenge die Resultate höher, vielleicht infolge Freilegung einer größeren Oberfläche. R. Lang.

Zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in wäßriger Lösung kann nach N. Hofman-Bang und W. Szybalski[4] das jodometrische Xanthogenat-Verfahren von M. P. Matuszak[5] dienen. Die Xanthogenatbildung

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1268 (1949).
[2] Analyst (London) **74**, 189 (1949).
[3] Conway, E. J., und E. O'Malley: Biochem. J. **68**, 57 (1943).
[4] Acta chem. scand. (København.) **3**, 926 (1949).
[5] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **4**, 98 (1932); vgl. diese Z. **96**, 459 (1934).

wird zwar durch Wasser erheblich verlangsamt, es genügt aber eine Reaktionsdauer von 30 min, wenn man 10 ml der wäßrigen Schwefelkohlenstofflösung mit 20 ml alkoholischer Kalilösung (10% Kaliumhydroxyd in 96%igen Alkohol) versetzt.

Nach der angegebenen Zeit neutralisiert man durch tropfenweisen Zusatz von 60%iger Essigsäure, von der man 3—4 Tropfen im Überschuß zufügt. Dieser wird durch Schütteln mit 1 g $CaCO_3$ beseitigt. Nach Zugabe von Stärkelösung versetzt man mit einem geringen Überschuß an 0,01 n Jodlösung (etwa 0,5 ml) und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung zurück. Nach den mitgeteilten Analysen gibt das Verfahren auf wenige Hundertstel ml stimmende Werte. H. MESECH.

Eine alkalimetrische Bestimmungsmethode für Kieselsäure hat H. N. WILSON[1] ausgearbeitet. Hierzu wird die in der Orthoform vorliegende Kieselsäure in Silicomolybdänsäure übergeführt, diese mit Chinolin gefällt, der erhaltene Niederschlag in Natronlauge gelöst und der Alkaliüberschuß mit Salzsäure zurücktitriert. Das Verfahren ist in 1½ Std durchführbar und eignet sich für die schnelle Untersuchung von Zementen, feuerfestem Ton, Zementklinker, Kalkstein, Ferrosilicium u. ä. Um die Kieselsäure in die Orthosäure überzuführen, schmelzt man die Analysensubstanz mit Natriumhydroxyd oder Alkalicarbonat. Auch Substanzen mit in Salzsäure löslicher Kieselsäure, wie Portlandzement, müssen durch eine Alkalischmelze aufgeschlossen werden, damit die Kieselsäure quantitativ ausfällt. Phosphorsäure, Arsensäure, die mit Molybdänsäure Fällungen geben, werden mitbestimmt. Die zur Fällung gelangende Menge Kieselsäure soll 60 mg nicht übersteigen. Die hier interessierenden Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:

$$4\,C_9H_7NHCl + H_4[SiO_4 \cdot 12\,MoO_3] = (C_9H_7N)_4\,H_4[SiO_4 \cdot 12\,MoO_3] + 4\,HCl;$$
$$(C_9H_7N)_4H_4[SiO_4 \cdot 12\,MoO_3] + 24\,NaOH = 4\,C_9H_7N + SiO_2 + 2\,H_2O + 12\,Na_2MoO_4,$$

so daß das Äquivalentgewicht der Kieselsäure $^1/_{24}$ ihres Molekulargewichtes ist.

Reagenzien: Chinolinlösung. 20 ml durch fraktionierte Destillation gereinigtes Chinolin werden in etwa 800 ml heißes Wasser gegeben und durch Zusatz von 25 ml konzentrierter Salzsäure unter Umrühren in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten gibt man Filterschleim zu, rührt stark um, läßt absitzen und filtriert durch einen BÜCHNER-Trichter. Das Filtrat wird mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt. *Thymolblauindikator:* 0,4 g Thymolblau werden in 200 ml Äthylalkohol gelöst, die Lösung mit 8,6 ml 0,1 n Natronlauge versetzt und mit Wasser auf 1 l verdünnt. *Kresolrot-Thymolblau-Indikatormischung:* 0,1 g Kresolrot wird mit 5,3 ml 0,1 n Natronlauge bis zur Lösung verrieben und diese mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Außerdem wird 0,1 g Thymolblau in 20 ml Äthylalkohol gelöst, die Lösung mit 2,1 ml 0,1 n Natronlauge versetzt, mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit der Kresolrotlösung gemischt.

Ausführung der Bestimmung: 0,5 g Substanz — organisches Material, wie Kohle, Koks usw., muß zuerst verascht werden — werden zu 7 g in einem Nickeltiegel durch Schmelzen entwässertem und wieder erkaltetem analysenreinem Natriumhydroxyd gegeben und etwa 3 min sehr vorsichtig über einer Bunsenflamme geschmolzen. Man löst in siedendem Wasser und gießt die Lösung in einen 500 ml-Jodzahlkolben, der bei 170 ml eine Marke trägt. In dem Kolben befinden sich

[1] Analyst (London) 74, 243 (1949).

20 ml konzentrierte Salzsäure, mit Wasser verdünnt. Durch Erwärmen (nicht zum Sieden erhitzen!) bringt man ungelöste Anteile in Lösung, kühlt dann schnell ab und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 170 ml. Dann gibt man 3 g Natriumhydroxyd zu und, wenn dies gelöst ist, 8 Tropfen Thymolblauindikator, worauf durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salzsäure unter ständigem Umschwenken eben angesäuert wird. Die rote Lösung soll in wenigen Minuten klar werden. Nach Zugabe von 8 ml der 1 : 9 verdünnten Salzsäure und 5 ml 33%iger Essigsäure läßt man unter dauerndem Umschwenken 30 ml Ammoniummolybdatlösung zufließen. Nach beendetem Reagenszusatz schüttelt man noch 1 min kräftig und erhitzt 10—12 min im Wasserbad auf 80 –90°. Nach Entfernen vom Wasserbad gibt man 40 ml 1 : 1 verdünnte Salzsäure zu und sofort darauf, wieder unter dauerndem Umschwenken, 65 ml Chinolinlösung, die man aus einer Bürette zufließen läßt. Nach erneutem Erwärmen auf 80—90° während 5 min und unter Umschwenken kühlt man schnell auf 15° oder darunter ab und läßt den Niederschlag absitzen. Die überstehende Flüssigkeit gießt man dann in einen 7 cm-Trichter, der einen mit dicht gepacktem Filterschleimpfropfen versehenen Porzellanfilterkonus enthält, und saugt ab, bis der Filterpfropfen nahezu trocken ist. Der Niederschlag wird 2mal durch Dekantieren mit 25—30 ml kaltem Wasser gewaschen, auf das Filter gebracht und 6mal mit je etwa 30 ml kaltem Wasser (unter 15°) gewaschen, wobei man nach jedem Waschen völlig absaugt. Nun spült man den Niederschlag samt dem Filterschleim in den Jodkolben zurück und löst ihn in 30,0 ml carbonatfreier n Natronlauge unter starkem Schütteln bei verschlossenem Kolben. Nach Zusatz einiger Tropfen Kresolrot-Thymolblauindikator titriert man mit 0,5 n Salzsäure, bis die Farbe des Indikators eben von Rosa nach Gelb umschlägt. Nach Abzug der hierfür verbrauchten Menge Salzsäure von der beim „Blindwert" gefundenen berechnet man die von der Silicomolybdänsäure gebundene Laugenmenge. 1 ml 1 n Natronlauge entspricht 0,002513 g SiO_2.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Kieselsäure in Alkalisilicaten gibt G. Halfter[1] eine Arbeitsvorschrift für das von ihm bereits früher beschriebene Verfahren an[2]. Dieses beruht auf der Umsetzung der Kieselsäure mit Alkalifluoridlösung und Titration des frei gewordenen Alkalihydroxydes mit Säure. Die Alkalisilicatlösung darf keine anderen Kationen enthalten. Wesentlich bei der Durchführung der Bestimmung ist, daß man auf einen bestimmten p_H-Wert (4,9) titriert. Zur Einstellung auf diesen Wert und zur Überwachung der p_H-Wertänderung während des Titrierens stellt man sich eine Reihe Pufferlösungen von p_H 4,9—6,2 her, die man mit dem bei der Titration verwendeten Indikator versetzt.

Zur Durchführung der Bestimmung bringt man einen abgemessenen Überschuß 0,5 n Natrium- oder Kaliumfluoridlösung mit 0,1 n Salzsäure gegen Bromkresolgrün oder Bromkresolpurpur auf den p_H-Wert 4,9, versetzt mit der neutralen Silicatlösung und titriert die Mischung, welche einen p_H-Wert von 6,2 angenommen hat, mit 0,1 n Salzsäure auf den p_H-Wert 4,9 zurück. Der Umrechnungsfaktor der Salzsäure wird durch Mittitrieren einer Alkalisilicatlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. A. Eichler.

Die Reduktion von antimonhaltigen Zinnlösungen mit metallischem Nickel und Kobalt untersucht H. Holness[3]. Der Befund von B. S. Evans

[1] Angew. Chem. **61**, 413 (1949).
[2] Diese Z. **128**, 266 (1948).
[3] Analyst (Lond.) **74**, 457 (1949).

und D. G. Higgs[1], daß bei Reduktion solcher Lösungen mit Nickel keine Mitfällung von Zinn erfolgt, konnte nicht bestätigt werden. Die Mitfällung ist aber sehr gering. Die Reduktionen wurden in 2,5 n Salzsäure am Wasserbad mit 5 g Nickelpulver bewirkt. Die Mitfällung von Zinn ist unabhängig von der Antimonmenge (1 g oder 0,1 g Sb) und geringer bei Anwendung von Nickelfolie. Ein Teil des Zinns wird vom Antimon, ein anderer vom Nickel zurückgehalten.

Trotz der Zinnverluste kann Nickel als Reduzens bei der maßanalytischen Bestimmung des Zinns in Makromengen angewendet werden. Zur Vermeidung von Fehlern ist es aber ratsam, den Titer der verwendeten Jodlösung auf Zinnlösungen zu stellen, die mit Nickel reduziert werden. Bei der Beseitigung von Antimon vor der Zinnbestimmung nach der Tanninmethode[2] soll nicht mehr als 1 g Nickelpulver angewendet werden. Wenn diese Menge nicht ausreicht, muß das gefällte Metall gelöst und die Fällung wiederholt werden.

Andere Metalle außer Nickel bewirken eine stärkere Mitfällung des Zinns. Das nächstbeste Metall ist Kobalt, dann folgen Eisen, Blei, Aluminium und Zink. R. Lang.

Zinn läßt sich in Manganbronzen nach G. Norwitz, Th. F. Boyd und F. Bachtiger[3] auch in Gegenwart von Eisen mit Salpetersäure vollständig abscheiden, wenn man einen reichlichen Überschuß an Salpetersäure verwendet und mindestens ½ Std zum Sieden erhitzt.

Zur Durchführung der Bestimmung löst man 5 g der Probe und 50 ml 1 : 1 verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad, verjagt die Stickoxyde durch Kochen, gibt 50 ml heißes Wasser und etwas Filterschleim zu und erhitzt 30 min zum Sieden. Das Flüssigkeitsvolumen wird durch Zusatz von heißem Wasser auf 80—100 ml gehalten. Man filtriert die noch heiße Lösung durch ein dichtes, mit Filterschleim versehenes Papierfilter und wäscht mit heißer, 1%iger Salpetersäure aus. Das Filter wird dann in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 15 ml konzentrierter Schwefelsäure, 5 ml 70%iger Überchlorsäure und 10 ml konzentrierter Salpetersäure erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen; nach dem Abkühlen gibt man 200 ml Wasser sowie 75 ml Salzsäure zu und reduziert das Zinn wie üblich mit Antimon(III)-chlorid und Blei. A. Eichler.

Über die Bestimmung von Nitriten mit α-Naphthylamin hat C. A. Parker[4] seine früheren Untersuchungen[5] fortgeführt und die dabei wesentlichen Faktoren und Fehlerquellen nachgeprüft. Die Reaktion wird in ihrer jetzt vorliegenden Form folgendermaßen ausgeführt:

Naphthylamin-Reagens: 1,25 g aus Benzin (S. P. 40—60°) umkrystallisiertes α-Naphthylamin werden in 1000 ml 95%igem, über Natriumhydroxyd destilliertem Äthylalkohol gelöst. Hierzu fügt man 8,8 ml 10 n Salzsäure und bewahrt vor Licht und Luftzutritt geschützt auf.

---

[1] Analyst **69**, 291 (1944).
[2] W. R. Schoeller und H. Holness: Analyst **71**, 217 (1946).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1291 (1949).
[4] Analyst **74**, 112 (1949).
[5] J. Chem. Soc. **1946**, 772.

Ausführung der Bestimmung: 20 ml der gegen Methylorange neutralisierten Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 20 ml α-Naphthylamin-Reagens gemischt. Nach 10 min bringt man die Lösung für 30 min in ein Wasserbad von 60 ± 2°, kühlt wieder ab und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf. Dann füllt man eine Küvette von geeigneter Schichtdicke — die Ablesung an der Photometertrommel (Photoelektr. „Spekker"-Absorptiometer) soll nicht über 1,0 hinausgehen — mit der Lösung und mißt unter Benützung eines Gelbgrünfilters (Ilford-Yellow-Greenfilter N. 605) und einer Wolfram- oder Quecksilberdampf-Lampe die Extinktion. Hat man der zu messenden Lösung Methylorange zugesetzt, dann muß der dem Methylorange entsprechende Blindwert mit 20 ml Wasser, das 0,5 ml 0,002%ige Methylorangelösung enthält, ermittelt werden. Die Eichkurve wird an Hand von Natriumnitrit-Standardlösungen aufgestellt.

Die fertigen Lösungen sind mehrere Tage haltbar und gehorchen streng dem Beerschen Gesetz; sehr hohe oder sehr niedrige Gehalte können mit derselben Genauigkeit aus den einmal festgelegten, linear verlaufenden Eichkurven abgelesen werden. Das Verfahren gestattet, unter Benützung einer 4 cm-Küvette noch geringere Nitritkonzentrationen als 1 : 200 Millionen zu bestimmen.

Von fremden Ionen stören die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle und Nitrat-Ionen selbst in 1%iger Konzentration gar nicht. $Mn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$. Borat, Phosphat, Sulfat können in Konzentrationen bis zu 0,1% zugegen sein. Größere Störungen bewirken $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, F', SO_3'' und besonders Sulfid-Ion. Hohe Konzentrationen an Chlorid verursachen eine Verstärkung der Farbintensität, an Sulfat eine beträchtliche Schwächung derselben. Die durch schwach gefärbte Ionen, ferner durch Sulfat, Phosphat usw. verursachten Störungen können durch eine entsprechende Zusammensetzung der Blindwertlösung eliminiert werden. A. Eichler.

Zur volumetrischen Bestimmung von Nitrat-Ion reduzieren J. J. Lingane und R. L. Pecsok[1] mit überschüssigem Chrom(II)-salz zu Ammonium-Ion und titrieren die nicht verbrauchte Menge an Chrom(II)-Ion mit Eisen(III)-sulfat potentiometrisch zurück. Als Katalysator zur Einleitung der Reaktion wird Titan(IV)-sulfat zugesetzt; Titan(IV)-Ion wird durch Chrom(II)-Ion leicht zu Titan(III)-Ion reduziert, das seinerseits Nitrat bedeutend schneller zu Nitrit reduziert als Chrom(II)-Ion. Das Titansalz stört die potentiometrische Eisen(II)-Bestimmung nicht. Der zugesetzte Überschuß an Chrom(II)-Ion kann in weiten Grenzen von 10—100% schwanken, ohne daß dadurch das Resultat beeinflußt wird. Nach dieser Methode werden 99,9—100,3, im Mittel 100,1% der theoretischen Menge Nitrat bei einem mittleren Fehler von ± 0,13% gefunden. Nitrit-Ion wird mitbestimmt.

Etwa 5 ml einer 0,1 m Titan(IV)-sulfatlösung gibt man zu 25 ml der 0,01—0,02 m Nitratlösung in das Titriergefäß und stellt die Acidität mit Schwefelsäure auf 0,5—1 n ein. Man erwärmt im Stickstoff- oder Kohlendioxydstrom auf 50° ± 3°, fügt aus einer Bürette schnell einen Überschuß an 0,1 m Chrom(II)-sulfatlösung in 0,1—1 n Schwefelsäure zu und nach 3 bis höchstens 5 min einen gemessenen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 622 (1949).

Überschuß luftfreier 0,1 m Eisenalaunlösung. Nach Einführung einer Platinindikatorelektrode titriert man den Überschuß an Eisen(III)-Ion mit der Chrom(II)-sulfatlösung gegen eine gesättigte Kalomelelektrode bis zum Äquivalenzpunkt-Potential von + 0,10 Volt. Der Chrom(II)-Verbrauch der bei der Bestimmung verwendeten Menge Eisenalaunlösung wird gesondert festgestellt.

A. Eichler.

Zur colorimetrischen Nitratbestimmung eignet sich nach Untersuchungen von A. C. Holler und R. V. Huch[1] unter den isomeren Xylenolen besonders das 3,4-Xylenol als Reagens. Es bildet unter den Reaktionsbedingungen ein 6-Nitro-3,4-Xylenol mit einem Absorptionsmaximum bei 432 mμ. Das bisher mehrfach vorgeschlagene 2,4-Xylenol liefert nach Feststellung der Verfasser nicht völlig reproduzierbare Werte, selbst wenn man von einem konzentrationsabhängigen Gang absieht.

Zur Aufnahme der *Eichkurve* dampft man in einem 250 ml Rundkolben aus Pyrexglas von 0,5—3,5 ml ansteigende Mengen einer Standard-Kaliumnitratlösung (0,3610 g/500 ml) auf einem Dampfbad fast zur Trockne. Zum abgekühlten Rückstand setzt man 1 ml einer 2%igen Lösung von 3,4-Xylenol in Aceton und 15 ml 80%ige Schwefelsäure zu, schüttelt 10 min mäßig und läßt weitere 20 min stehen. Man gibt nun 150 ml destilliertes Wasser und 1 Siedestein hinzu, schließt an die ganz aus Pyrexglas bestehende Destillationsapparatur an und destilliert im Dampfstrom, bis man 70—80 ml in einem mit 5 ml einer 2%igen Natronlauge beschickten Meßkolben aufgefangen hat. Die abgekühlte und aufgefüllte gelbe Lösung filtriert man durch Baumwollwatte, die auf ein Whatman-Filter Nr. 42 aufgelegt ist. Hiernach bestimmt man die Extinktion in einer 1 cm-Küvette gegen destilliertes Wasser bei 432mμ. Die so erhaltene Eichkurve ermöglicht die Bestimmung von 0—0,3 mg Nitratstickstoff. — Für die *Nitratanalyse* mißt man von einer Lösung des zu untersuchenden Materials ein Volumen ein, das 0,1—0,35 mg Nitratstickstoff enthält, und verfährt, wie oben beschrieben. Chloride, Nitrite und Wasserstoffperoxyd stören. Chloride entfernt man daher bei Beginn der Analyse mit gesättigter Silbersulfatlösung und Filtration. Nitrite zerstört man durch überschüssige Amidosulfonsäurelösung, die man nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure vor dem Verdampfen zusetzt. Wasserstoffperoxyd wird durch 5%ige Kaliumpermanganatlösung zersetzt.

Das Bestimmungsverfahren eignet sich mit kleinen Abänderungen auch für die Untersuchung von *Salpetersäureestern* (Decyl-, n-Amylnitrat). Auf Nitrocellulose ist das Verfahren nicht anwendbar. Auf Abwesenheit organischer Nitrite ist zu achten.

H. Mesech.

Eine Verbesserung der Gutzeitschen Arsenprobe wird von R. Fischer und T. Langhammer[2] angegeben.

Man benützt an Stelle von Silbernitratpapier mit Quecksilberbromid getränktes Papier, auf dem Arsenwasserstoff einen rötlichgelben Fleck gibt. Das Papier wird in ein Preglsches Mikrofilter eingelegt. Zur Vermeidung von Watte und Glaswolle (die AsH_3 zersetzen) verwendet man besser eine Glasfrittenplatte. Die Vorschaltung eines oder mehrerer mit Bleiacetat getränkter Scheibchen dient zu Nachweis und Absorption von Schwefelwasserstoff. Es ist möglich Arsen und Antimon (Selen, Tellur) neben phosphoriger Säure, Sulfiden, Schwefel und Phosphor nachzuweisen. Versetzt man zunächst mit Aluminium und Natronlauge,

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1385 (1949).
[2] Mikrochemie (Wien) **34**, 203 (1949).

so erzeugt nur As(III) einen Fleck auf dem Quecksilberbromid-Papier. Nach dem Wegkochen von Arsenwasserstoff und Abfiltrieren von Aluminium oxydiert man mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung die phosphorige Säure und Phosphor zu Phosphorsäure. Reduziert man jetzt mit Zink und Schwefelsäure, so ergeben Antimon (ebenso Selen und Tellur) einen gefärbten Fleck. Dieselbe Reduktion der Ausgangslösung läßt bei Abwesenheit von As, Sb, Se, Te phosphorige Säure erkennen. Elementarer Phosphor erzeugt Dunkelfärbung beim Einwickeln der Probe in Silbernitratpapier, wenn Schwefelwasserstoff durch Bleipapier ausgeschaltet ist. Bei Anwesenheit von As(V) muß man vor der Behandlung mit Aluminium und Natronlauge mit ein paar Tropfen $TiCl_3$-Lösung in saurer Lösung heiß zu As(III) reduzieren. Von Nutzen ist fernerhin noch die Reaktion mit Ammoniak, wodurch die Flecken von As und Sb auf Quecksilberbromidpapier grauschwarz werden, der von phosphoriger Säure aber keine Veränderung erleidet, und S, Se und Te dunkler werden. Alkohol dagegen ändert den As-Fleck nicht, Sb wird bis zum Verschwinden aufgehellt, die Reaktionen von phosphoriger Säure, S, Se, Te werden nicht geändert. H. Zellner.

Die Trennung des Antimonpentachlorids von Antimontrichlorid durch Extraktion mit Isopropyläther beschreiben F. C. Edwards und A. F. Voigt[1]. Eine ähnliche, aber noch mit Mängeln behaftete und deswegen wenig angewendete Methode war bereits von F. Mylius und C. Hüttner[2] angegeben, die Äthyläther benutzten.

Die Extraktionsversuche wurden an 8 ml salzsaurer Lösung von Antimon-(III)- oder Antimon-(V)-chlorid, bzw. an Gemischen beider Salze durchgeführt. Der zur Extraktion verwendete peroxydfreie Isopropyläther wurde vor dem Gebrauch mit 11,6 m Salzsäure gesättigt. Man schüttelte 5 min lang mit 20 ml des Propyläthers im Scheidetrichter und analysierte die wäßrige Phase nach Schichtentrennung. Die besten Ergebnisse erhielten die Autoren, wenn die antimonhaltigen Ausgangslösungen 6,5—8,5 m an HCl waren. Die bei dem Extraktionsprozeß eintretende Reduktion zum Trichlorid ist gering und beträgt nur 0,2% des eingesetzten Pentachlorides. Der Verteilungsquotient (äther./wäßr. Phase) ist für das Pentachlorid größer als 200, für das Trichorid liegt er bei 0,016. Die Ergebnisse zeigen, daß Antimonpentachlorid durch zwei Arbeitsgänge praktisch quantitativ von Antimonpentachlorid getrennt werden kann: Die erste Ausschüttelung mit i-Propyläther überführt nach dieser Vorschrift das Pentachlorid in die ätherische Schicht, in die jedoch noch ein geringer Anteil des Trichlorids — bis zu 2% — übergeht. Durch eine anschließende Extraktion der Ätherphase mit 6,5—8,5 m Salzsäure wird das Trichlorid bis auf einen Rest von 0,04% entfernt. K. Gaede.

Eine Verbesserung der colorimetrischen Methylenblaumethode zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff wird von J. K. Fogo und M. Popowsky[3] beschrieben. Der Schwefelwasserstoff wird aus dem zu untersuchenden Gas in Natriumzinkatlösung als Zinksulfid absorbiert. Der Niederschlag wird wieder gelöst und mit p-Amidodimethylanilin und Eisen(III)-chlorid zur Reaktion gebracht. Die Farbmessung erfolgt meist bei 670 mμ. Bei dieser Wellenlänge hat die Lösung ein scharfes Absorptionsmaximum. Ein weiteres weniger starkes Absorptionsmaximum ist bei 750 mμ vorhanden. Es kann bei der Untersuchung sehr dunkler

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1204 (1949).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1315 (1911).
[3] Analytic Chemistry **21**, 732 (1949).

Lösungen benutzt werden. Der H_2S-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen. Nach diesem Verfahren können H_2S-Mengen zwischen 3 und 500 μg bestimmt werden.

An Lösungen werden gebraucht: eine 0,023 molare Eisenchloridlösung in 1,2 molarer Salzsäure und eine Lösung von 0,5 g p-Aminodimethylanilinsulfat in 500 ml 5,5 molarer Salzsäure.

Man läßt das Gas durch zwei mit je 130 ml 1%iger Zinkacetat- und 5 ml 12%iger Natriumhydroxydlösung beschickte Waschflaschen mit einer Geschwindigkeit von 170 l pro Stunde gehen. Die angegebene Reagensmenge ist geeignet für 35—350 μg H_2S und muß bei geringeren Gasmengen entsprechend reduziert werden. Die Temperatur soll 24 $\pm$ 3° betragen, ebenso die des Diaminreagenses. Der Verschluß der Flasche wird gelüftet, man pipettiert 25 ml Diaminlösung in die Flasche, verschließt sie sofort wieder, schüttelt, bis der Niederschlag gelöst ist, fügt 5 ml Eisenchloridlösung zu und schüttelt wieder. Nach 10 min Stehen bringt man den Inhalt in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf. Die Lösung soll mindestens 20 min, höchstens 20 Std stehen, ohne direktem Sonnenlicht ausgesetzt zu sein, und wird dann gegen eine völlig gleichartig hergestellte Blindprobe bei 670 mμ oder bei 750 mμ photometriert.

Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Natriumsulfidlösung in sauerstofffreiem Wasser mit ungefähr 20 μg Schwefel pro Milliliter, deren genauer Gehalt jodometrisch festgestellt wird. U. Feldmann.

Eine phototurbidimetrische Methode der SO_2-Bestimmung in Gegenwart von Stickoxyden wird von R. E. Ošerovič und G. V. Rabovskij[1] empfohlen. SO_2 wird beim Durchleiten des Gases durch eine bestimmte Menge titrierter $BaCl_2$-Lösung, welcher H_2O_2 zugesetzt ist, oxydiert und als $BaSO_4$ gefällt. Die entstandene Trübung wird gemessen. Die Trübung nimmt zu, bis die eingeleitete SO_2-Menge der angewandten Menge $BaCl_2$ äquivalent ist. Dieser Äquivalenzpunkt wird graphisch ermittelt, er ergibt sich als Schnittpunkt zweier Geraden. Die Bestimmung erfolgt in einer Küvette mit Ausmaßen von $14{,}5 \times 5{,}0 \times 3{,}8$ cm. Die Küvette ist durch eine fast bis zum Boden reichende Zwischenwand unterteilt und mit einem Deckel, der mit Gaszuleitungs- und -ableitungsrohr versehen ist, verschlossen. Die Rückwand der Küvette ist geschwärzt.

In die Küvette kommen 10 ml 0,1 n $BaCl_2$-Lösung und 10 ml 3%ige H_2O_2-Lösung, die man mit destilliertem Wasser auf 110—120 ml auffüllt. Der Deckel wird mit Bienenwachs abgedichtet. Die Küvette wird dann in das Photonephelometer gebracht. Das Lichtfilter des Nephelometers wird herausgenommen, der Kompensator und das Galvanometer werden auf 0 eingestellt. Das zu untersuchende Gas wird mit einer Geschwindigkeit von 700—800 ml/min durch die Küvette geleitet. Aus den erhaltenen Werten wird eine Kurve konstruiert, indem man auf der Abszisse die Menge des durchgeleiteten Gases und auf der Ordinate die Anzeigen des Kompensators aufträgt.

Die Abweichung der Werte von der Gewichtsanalyse beträgt bei einem SO_2-Gehalt von 0,14—1,2% $\pm$ 0,04%. Dauer der Analyse 5 min. Die Genauigkeit der Methode wird durch HNO_3 in Mengen bis 200 mg nicht beeinflußt.

A. Trofimow.

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 650 (1949) (Russisch).

Über die Trennung von Wolframsäure und Arsensäure berichtet D. A. Lambie[1] in Fortsetzung seiner Untersuchungen über die komplex gebundenen Säureradikale[2]. Er überprüfte die Brauchbarkeit verschiedener in der Literatur beschriebener Methoden und stellte zunächst fest, daß die übliche Titration von Arsenit mit Jodlösung in Bicarbonatlösung in Anwesenheit von Wolframat stets zu niedrige Werte liefert. Zur Arsenbestimmung ist also eine vorhergehende Trennung von Wolfram notwendig. Diese kann durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus schwach mineralsaurer, viel Weinsäure enthaltender Lösung bewirkt werden.

Zu der neutralen, etwa 200 ml betragenden Wolframat-Arsenatlösung gibt man die 30fache Gewichtsmenge der Wolframsäure an Weinsäure oder die äquivalente Menge Natriumtartrat, außerdem 5 ml 10%ige Kaliumjodidlösung und 5 ml 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure. In die auf 80° erhitzte Lösung leitet man einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom, erhitzt von neuem und wiederholt das Einleiten, bis sich das Arsensulfid grobflockig abgeschieden hat. Der Niederschlag wird filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem, 1 Vol% Schwefelsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und in den Fällungskolben zurückgespritzt. Das Filtrat prüft man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze auf Vollständigkeit der Abscheidung. Den Sulfidniederschlag erhitzt man mit konzentrierter Schwefelsäure und Natriumsulfat[3] bis zum kräftigen Auftreten von Schwefelsäuredämpfen und bestimmt Arsen jodometrisch. Beträgt der Arsengehalt weniger als 1 mg, dann empfiehlt es sich, ihn colorimetrisch nach der Molybdänblaumethode zu bestimmen[4].

Die Methode liefert für große bis sehr kleine Mengen Arsen (100 bis 0,2 mg As_2O_5) in Anwesenheit von 500 bis 100 mg Wolfram(VI)-oxyd sehr genaue Resultate. Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß das Arsen(III)-sulfid in den Fällen, wo große Mengen Wolframsäure neben sehr kleinen Mengen Arsensäure zugegen sind, sehr schlecht ausflockt.

Einwandfreie Resultate liefert in allen Fällen die Abtrennung des Arsens durch Destillation als Arsen(III)-chlorid unter Zusatz von 10 ml Phosphorsäure (D 1,75), 1 g Natriumbromid und 1 g Hydrazinsulfat. Das von B. S. Evans[5] besonders für die Untersuchung von Stählen vorgeschlagene Hypophosphit-Fällungsverfahren von Arsen ergab völlig unbrauchbare Werte.

Zur Bestimmung der *Wolframsäure* in den arsenhaltigen Lösungen eignet sich die Abscheidung mit Säure schlecht, weil Arsensäure ähnlich wie Phosphorsäure die vollständige Abscheidung der Wolframsäure verhindert. Zusatz von Cinchonin verbessert die Resultate. Das als Cichoninarsenwolframat mitgefällte Arsen verflüchtigt sich zum größten Teil beim Glühen. Die Tannin-Phenazonfällung[6] liefert einwandfreie oder sehr befriedigende Ergebnisse. In dem geglühten Wolframsäure-Niederschlag sind nur sehr kleine Mengen Arsen (0,05—0,1 mg As_2O_5) nachzuweisen. A. Eichler.

[1] Analyst **74** 405 (1949).

[2] Analyst. **68** 74 (1943); **70** 126 (1945); vgl. Chem. Zbl. **114**, II, 348 (1943).

[3] Weinig A. J. u. W. P. Schoeder: Technical Methods of Ore Analysis, 11th Edition, Willey, New York (1939), S. 52.

[4] Lambie, D. A.: Analyst **74**, 260 (1949).

[5] Analyst. **54**, 523 (1929); vgl. diese Z. **99**, 52 (1934).

[6] Lambie, D. A.: Analyst **70**, 126 (1945).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

In der Beimischung schwerer Isotopen zur Analysensubstanz weisen A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum[1] der chemischen Analyse, zunächst der organischen Elementaranalyse, neue Wege. Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff werden in der Weise bestimmt, daß eine bekannte Menge eines zugehörigen schweren Isotops, rein oder verdünnt, der eingewogenen Analysensubstanz zugesetzt und nach Einstellung des Gleichgewichtes das Verhältnis der Isotopen in der Mischung, oder in einem Bestandteil derselben, mit Hilfe des Massenspektrometers festgestellt wird. Die Anwendung radioaktiver Isotopen liegt grundsätzlich auch im Bereich der Möglichkeiten.

Die gleichmäßige Verteilung der Isotopen eines Elementes zwischen seinen vorhandenen Verbindungen wird durch halb- bis einstündige katalytische Hitzebehandlung bei 600—800° C und nachfolgendes Einfrieren des Gleichgewichtes angestrebt.

Falls chemische Reaktionen stattfinden, ist vollständiger Umsatz nicht erforderlich, was am Beispiel der Verbrennung mit unzureichender Sauerstoffmenge dargetan wird. Maßgebende Faktoren sind die Genauigkeit des Spektrometers und die Isotop-Konzentration. Die Menge an zugesetztem Isotop soll der Menge des gesuchten Elementes möglichst gleich sein.

Die benutzte Apparatur, die in der Arbeit abgebildet ist, besteht im wesentlichen aus dem elektrisch zu beheizenden Reaktionsgefäß, einer Capillare aus Pyrexglas mit Anschlußcapillaren für die Zuführung gasförmiger oder flüchtiger Substanzen, und dem Endsystem für die Reinigung und Probenahme mit Töpler- und Quecksilberdiffusionspumpe. Als Reaktionsgefäß dient ein einseitig geschlossenes, in der Regel waagerecht angeordnetes Quarzrohr von 90 ml Inhalt, das für Sauerstoffbestimmungen durch ein Platinrohr von 80 ml ersetzt wird. Der verjüngte Hals des Rohres ist durch eine geeignete Kittverbindung mit einem Pyrex-Glasrohr verbunden, das durch einen Hahn in die Capillare des Mittelteiles überleitet. Im Inneren der verkitteten Rohrenden befindet sich ein Quarzstab (bzw. ein geschlossenes Platinrohr) zwecks besserer Abschreckung der gasförmig abgepumpten Produkte. An die mit Hähnen versehenen Anschlußcapillaren des Mittelteiles sind angeschmolzen bzw. durch Schliff angeschlossen: 1 Gefäß für die Substanzprobe (falls diese rein und flüchtig ist), 3 Gasbüretten und die Vorratskolben für $C^{13}O_2$, $N^{15}H_3$, D_2 und $O_2{}^{18}$. Im Endsystem kommt gewöhnliches Glasrohr zur Verwendung. 2 Kühlfallen und 1 U-Rohr zur Absorption von H_2O und eventuell CO_2 geben in Verbindung mit einem Umgehungsrohr, einem Ausweichgefäß und mit der Töplerpumpe die Möglichkeit, Mischungsanteile zu kondensieren und zu reinigen.

Das Verfahren wird zunächst nur für die Analyse flüchtiger Substanzen ausführlich beschrieben, hauptsächlich für die Sauerstoffbestimmung.

Die Apparatur wird unterhalb 10^{-4} mm evakuiert und die Substanzprobe in das mit Trockeneis gekühlte Reaktionsgefäß überdestilliert. Die Einwaage erfolgt durch Wägen und Zurückwägen des evakuierten Probegefäßes (20—40 mg). Nach Schätzung wird möglichst die optimale Menge einer bekannten Mischung von $O_2{}^{16}$, $O^{16}O^{18}$ und $O_2{}^{18}$ genau abgemessen und eingeführt. Das Reaktionsgefäß wird

[1] Analytic. Chemistry **21**, 386 (1949).

dann 3mal je ¼ Std mit einem auf 800° C gehaltenen Elektroofen erhitzt und dazwischen 5 min mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis heruntergekühlt, um in den Hals destillierte Anteile in die Reaktionszone zurückzuholen. Dann wird mit Hilfe der beschriebenen Einrichtungen am besten das Kohlendioxyd isoliert und im Massenspektrometer untersucht. Folgende Ergebnisse werden mitgeteilt: Ameisensäure % O 70,8; 69,8 (theor. 69,5); Essigsäure % O 53,4 (theor. 53,3); 1-Nitroäthan % O 40,3 (theor. 42,6); Äthyläther % O 19,8 (theor. 21,6).

Für die Bestimmung von Kohlenstoff werden $C^{13}O_2$ und Sauerstoff in ausreichender Menge für die vollständige Verbrennung zugesetzt. Eine Gleichgewichtseinstellung ist hier nicht erforderlich, sondern es genügt, das isolierte Kohlendioxyd gut durchzumischen, da es allen Kohlenstoff enthält.

Für die Stickstoffbestimmung kann (wie für Kohlenstoff) das Quarz- oder Platingefäß verwendet werden. Die Oxydation erfolgt im Gefäß durch Kupferoxyd; das sich hierbei bildende freie Kupfer reduziert Stickoxyde. Das Gleichgewicht zwischen N_2^{14}, $N^{14}N^{15}$ und N_2^{15} kann mit Eisen-, Platin- oder Osmiumdraht eingestellt werden, doch ist eine Einstellung nicht nötig, weil alle 3 Linien des Massenspektrums (28, 29, 30) voll zur Auswertung gelangen. Zur Absorption von CO_2 und H_2O wird das U-Rohr mit „Ascarite" gefüllt. Die Fallen werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Ergebnisse: Pyridin % N 17,96 ± 0,09; 17,79 ± 0,26 (theor. 17,74); Nitroäthan % N 18,60 ± 0,14; 18,52 ± 0,13 (theor. 1866).

Nichtflüchtige, flüssige oder feste Stoffe werden mittels besonderer Verfahren in das Reaktionsgefäß eingewogen. W. Schmieden.

Störendes Cyanid bei der qualitativen Mikroprüfung organischer Verbindungen auf N, Cl, Br, J, As, S und P wird von E. L. Bennett und C. Niemann[1] in Ergänzung zu früheren Vorschriften[2] wie folgt nachgewiesen und beseitigt:

Der wäßrige Auszug der Pyrolyse mit Zn und CaO wird, wenn N-Entwicklung auf Anwesenheit von Cyanid hindeutet, im 2 ml-Gläschen mit einem Tropfen verdünnter Na-Acetat- und Essigsäurelösung versetzt, dann bedeckt man das Gläschen mit einem Filterscheibchen, das mit einem Tropfen einer frischen Mischung von Cu-Acetatlösung und halbgesättigter Benzidinacetatlösung imprägniert ist. Ein innerhalb weniger Sekunden entstehender blauer Fleck verrät Cyanid. Durch gelindes Erhitzen des Gläschens auf einer Heizplatte, bis ein neues Scheibchen negative Reaktion aufweist, läßt sich Cyanid leicht entfernen, worauf der übrige Nachweis störungsfrei verläuft. H. Zellner.

---

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Bestimmung von Acetylen und monosubstituierten Acetylenen empfehlen J. G. Hanna und S. Siggia[3] ein einfaches Verfahren. Es beruht auf der Reaktion: $2\,RC{\equiv}CH + K_2HgJ_4 + 2\,KOH \rightarrow (RC{\equiv}C)_2Hg + 4KJ + 2H_2O$.

50 ml Kaliummercurijodidlösung (50 g Quecksilber(II)-jodid in 250 ml 20%iger Kaliumjodidlösung) und 100 ml reiner Methylalkohol werden mit der Probe, die 0,010—0,015 Mole Acetylen enthalten soll, und mit 50 ml 0,5 n Natriumhydroxyd-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1582 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **19**, 1035 (1947).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1469 (1949).

lösung versetzt. Der Natriumhydroxydüberschuß wird sofort mit 0,5 n Schwefelsäure bis zum Umschlag von Phenolphthalein zurücktitriert. Die Genauigkeit der angeführten Analysen beträgt + 0,8 bis − 2,6%. Mehr als 0,5% Formaldehyd stört. H. Mesech.

Für die Bestimmung von Äthylalkohol in Mengen von einigen Milligrammen je 100 ml Flüssigkeit eignet sich nach R. Pallaud[1] die Methode von M. Nicloux[2] in etwas modifizierter Form.

5 ml der Probe, die nicht mehr als 5 mg Alkohol enthalten dürfen (konzentriertere Lösungen verdünnt man entsprechend), werden mit 2,5 ml Schwefelsäure (66° Bé) versetzt, die Lösung wird gekühlt und aus der Mikrobürette in geringem Überschuß mit Kaliumbichromat-Lösung (4,252 g/L) versetzt. Unter gleichen Bedingungen behandelt man eine Vergleichsprobe mit 1 mg Alkohol im ml. Hierauf gibt man aus einer in 1/20 ml geteilten Bürette eine solche Menge Lösung von Mohrschem Salz (17,027 g/L; 2 ml der Lösung entsprechen 1 ml Bichromat-Lösung) zu, daß ein geringer Überschuß nach Reduktion des unverbrauchten Bichromats vorliegt. Man versetzt nun mit 10 ml 85% iger Phosphorsäure, 10 ml zur Hälfte mit Wasser verdünnter Schwefelsäure (D 1,84) und 4 Tropfen Diphenylamin (0,2 g in 70 ml reiner Schwefelsäure gelöst, erwärmt und nach Abkühlung tropfenweise mit 300 ml Wasser verdünnt) und titriert mit Bichromat bis zum Umschlag nach Blauviolett. Werden V ml Bichromat-Lösung gebraucht, betrug die Menge an Lösung von Mohrschem Salz V_1 ml (in ml Bichromat ausgedrückt) und verbrauchte man V_2 ml bei der Titration, so errechnet sich die Alkoholmenge in mg zu $V - (V_1 - V_2)$. Hiervon zieht man den Wert des Leerversuchs ab. Die Methode gibt zwar gute Ergebnisse, jedoch verlangt sie große Vorsicht. Sie ist für Äthylalkohol nicht spezifisch und andere reduzierende Substanzen verursachen große Fehler. Das Verfahren von M. J. Johnson[3] ist weniger empfindlich.

Abschließend wird auf die Bestimmung von H. Cordebard[4] hingewiesen. In einen Erlenmeyer-Kolben gibt man 10 ml eines Salpetersäure-Bichromat-Gemisches (0,1 n bezüglich Bichromat, entsprechend 4,90 g/L), 5 ml der alkoholischen Lösung, schüttelt 5 min, fügt 1 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser hinzu, beläßt 1—2 min und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung auf Violett. Beträgt hierbei der Verbrauch N ml, der im Leerversuch n ml, so ist die Alkoholmenge in mg 15 (N — n) oder in ml 1,448 (N — n). Bei diesem Verfahren wird der Alkohol zu Essigsäure oxydiert, ohne daß diese selbst zerstört wird, wie dies sonst bei Anwendung von Bichromat-Schwefelsäure der Fall ist. Hans Freytag.

Über die acidimetrische Titration von Formalin in Gegenwart von Ammoniumsalzen berichtet Adriana Casini[5]. Sie empfiehlt, zu 2 ml Formalin 2—3 Tropfen Methylrot hinzuzufügen, notfalls genau zu neutralisieren, und nach Zugabe von 5 g Ammoniumchlorid, gelöst in 15 ml Wasser, mit 30 ml n NaOH-Lösung zu versetzen. Nach dem Schütteln titriert man den Laugenüberschuß mit n Salzsäure bis zur bleibenden Rotfärbung. 1 ml n NaOH-Lösung = 45,0 mg Formaldehyd.

[1] Chim. anal. **32**, 148 (1949).

[2] C. R. Soc. Biol. **48**, 972 (1896); Ann. Ferm. **36**, 513 (1935); Bull. Soc. Chim. France **17**, 194 (1935); vgl. diese Z. **112**, 122 (1938).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **4**, 20 (1932); vgl. diese Z. **92**, 389 (1933).

[4] Diss. Nancy 1941.

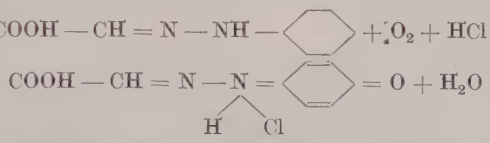
[5] Ann. Chim. applicata **39**, 600 (1949).

Luisa Fiore[1] untersuchte die indirekte acidimetrische Bestimmung des Formaldehyds, wie sie in der italienischen und USA-Pharmakopoe beschrieben wird, und die auf der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart überschüssiger Lauge beruht. Modifikationen der Ausführungstechnik hinsichtlich der Formalinbemessung, der Dauer des Erwärmens des Reaktionsgemisches und des zur Endtitration benutzten Indikators führten zu keiner merklichen Verbesserung, da die komplizierten sekundären Reaktionen stören. H. Freytag.

Essigsäure. Eine *neue Farbreaktion* auf Essigsäure und Acetat-Ion teilen M. Paget und J. Desodt[2] mit. Die Reaktion beruht auf der Bildung eines rot gefärbten chinoiden Oxydationsproduktes des Phenylhydrazons der Glyoxylsäure gemäß den Gleichungen

$$CH_3 \cdot COOH + O_2 \rightarrow CHO \cdot COOH + H_2O$$

$$COOH \cdot CHO + N_2H_3 \cdot C_6H_5 \rightarrow COOH \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5 + H_2O$$



Die Konzentration der Essigsäure soll wenigstens 1 g auf 1 l betragen.

Ausführung der Reaktion. Zu 2 ml der zu prüfenden Lösung fügt man 2 Tropfen einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid. Man erwärmt das Reaktionsgemisch 4 min lang am kochenden Wasserbad. Dann kühlt man unter der Wasserleitung ab und fügt ein Gemisch von 1,8 ml konzentrierter Salzsäure und 2 Tropfen einer 5%igen Lösung von Kaliumcyanoferrat(III) oder 2 Tropfen von 10%igem Wasserstoffperoxyd zu. Zwecks Extraktion des roten Farbkörpers schüttelt man mit 1 ml Chloroform. R. Lang.

Zur *Bestimmung von Essigsäure (0—6%) in gereinigter Ameisensäure* oxydiert man nach W. J. Arthur und G. W. Struthers[3] die Ameisensäure mit überschüssigem Quecksilberoxyd und titriert die verbleibende Essigsäure mit Alkalilauge. Die Störung durch Mineralsäuren oder organische Salze kann durch Fällungs- oder Destillationsoperationen vor Ausführung der Analyse vermieden werden.

Proben mit weniger als 1% Essigsäure werden mit 10 ml einer Standardlösung, die 5 ml Eisessig auf 1 l Wasser enthält, versetzt. Die gleiche Menge Standardlösung wird zur Blindprobe benutzt.

Die Probe, welche 50–150 mg Essigsäure enthalten soll, wird in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit genügend Quecksilberoxyd (5,5 g je 1 g Ameisensäure) versetzt und mit Wasser auf 30 ml verdünnt. Ebenso wird die Blindprobe behandelt. Die Proben werden am Rückflußkühler 10 min langsam erhitzt, wobei sich kräftig Kohlendioxyd entwickelt. Dann erhält man 90 min lang im Sieden, es muß noch überschüssiges Quecksilberoxyd vorhanden sein. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der Inhalt des Kolbens quantitativ ohne Filtrieren mit 20—25 ml Wasser in ein 250 ml-Becherglas gespült und unter kräftigem

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 604 (1949).
[2] Ann. Pharmac. Franç. **7**, 422 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1209 (1949).

Rühren potentiometrisch mit 0,1 n Natriumhydroxydlösung titriert. Die Probe soll auf $p_H = 8{,}6$, die Blindprobe auf $p^H = 8{,}3$ titriert werden. Bei Proben, die mehr als 10—15 ml Natriumhydroxydlösung verbrauchen, ist längeres kräftiges Rühren zur Erreichung eines stabilen Endpunktes nötig.

Bei Proben von 90%iger Ameisensäure mit 0—6% Essigsäure ist eine Genauigkeit von 0,1% absolut zu erreichen. U. Feldmann.

Essigsäure und Propionsäure nebeneinander in Bakterienkulturen bestimmen A. Tasman und L. Smith[1] auf Grund der Unterschiede in der Flüchtigkeit der beiden Säuren nach dem Halbdestillationsverfahren von A. J. Virtanen und L. Pulki[2]. Das Verfahren besteht darin, daß man in einer Probe der Lösung die Gesamtsäuremenge durch Titration bestimmt, in einer anderen gleich großen Probe genau das halbe Volumen abdestilliert und die überdestillierte Säure titriert. Dieser Halbdestillationswert gibt ein Maß für den Prozentgehalt der Probe an den beiden Säuren. Der Gehalt wird einer Eichkurve oder Tabelle entnommen, die man durch Destillation von Proben bekannter Zusammensetzung unter genau gleichen Bedingungen anlegt.

In der Probe vorhandene fremde Stoffe werden vor der Bestimmung durch Fällung mit Wolframsäure, durch Dampfdestillation usw. entfernt[3].

Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 0,40—1,75 g der beiden Säuren in 2000 ml Lösung mit befriedigender Genauigkeit.

Ausführung: 40 ml Probe werden mit 8 ml 10 n Schwefelsäure, 30 ml 10%iger Natriumwolframatlösung und mit 2 ml Wasser behandelt. Der ausgefallene Niederschlag wird zentrifugiert. 40 ml der zentrifugierten Mischung (entsprechend 20 ml der Ausgangsprobe) werden zusammen mit 8 g $MgSO_4 . 7 H_2O$ in einem Friedmann-Apparat[4] einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit 0,1 n Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und auf die Hälfte des Volumens eingedampft, um den überdestillierten Alkohol zu entfernen. Der verbleibende Rückstand wird mit Wasser auf 250 ml verdünnt, mit einer kleinen Menge Quecksilberoxyd versetzt, sodann mit 10 n Schwefelsäure gegen Kongorot schwach sauer gemacht. Nach Zugabe von 50 g Magnesiumsulfat werden 160 ml abdestilliert. Bei dieser mit HgO durchgeführten Destillation wird die etwa vorhandene Ameisensäure zu CO_2 und H_2O oxydiert. Das Destillat wird erneut mit 0,1 n Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und zur Hälfte eingedampft. Eine dritte Destillation wird in gleicher Weise wie die zweite ausgeführt. Das dritte Destillat wird mit CO_2-freier Luft 10 min durchlüftet und dann mit 0,05 n Baritwasser gegen Phenolphthalein titriert, wobei während der Titration dauernd Luft durchgeblasen wird. Nur so ist es möglich, Fehler infolge Vorhandensein von CO_2 auszuschließen. Auf diesem Wege findet man die Summe der Säureäquivalenten von Essig- und Propionsäure. Von dem gefundenen Wert werden 0,0000110 Äquivalente (Blindwert) subtrahiert. Zu diesen mit Barit neutralisierten Lösungen wird dann in einem 500 ml-Meßkolben die berechnete Menge 0,01 n Schwefelsäure zugegeben, wobei $BaSO_4$ ausfällt und Essig- und Propionsäure frei werden. Man füllt mit Wasser zur Marke auf, läßt dann 12 Std stehen, filtriert und unterwirft zwei 200 ml-Anteile des Filtrates der Halbdestillation. Man bringt sie in einen

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas et Belg. **68**, 286 (1949).

[2] J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3138 (1928); vgl. auch diese Z. **74**, 135 (1928). Vgl. auch Suomalainen, H., u. E. Arhimo: diese Z. **128**, 299 (1948) (D. Ref.).

[3] Vgl. Tasman, A.: Chem. Weekblad **33**, 574 (1936).

[4] Friedmann, Th. E.: J. of biol. Chem. **123**, 161 (1938).

300 ml fassenden ERLENMEYER-Kolben, der 6 cm unter dem Hals eine Marke trägt. Er wird bis zu dieser Marke in ein auf 125° geheiztes Ölbad gesenkt. Der einfach durchbohrte Stopfen des Kolben trägt das Dampfentbindungsrohr von 11 mm innerem Durchmesser, an das ein absteigender Kühler angeschlossen ist. Das Destillat wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen. Die Destillation von 100 ml braucht etwa 90 min. Nach gutem Durchmischen werden 50 ml des Destillates mit 0,01 n Alkalilauge unter Durchleiten von Luft gegen Phenolphthalein titriert. E. BAERTICH.

Essigsäure läßt sich von Salzsäure aus der gemeinsamen wäßrigen Lösung *durch Ausschütteln mit Tributylphosphat trennen*, wie H. A. PAGEL, P. E. TOREN und F. W. MCLAFFERTY[1] feststellen. Wenn man die freie Säure in einer Mischung von Salzsäure und Essigsäure durch Zusatz von Lauge auf einen p_H-Wert bringt, der dem entspricht, welchen Essigsäure allein in vergleichbarer Konzentration hätte, ist auf diesem Wege eine befriedigende Trennung zu erreichen. Auf die gleiche Art können, wie angenommen wird, auch andere schwache organische Säuren von Salzsäure getrennt werden. A. EICHLER.

Zur fluorometrischen Bestimmung der Äpfelsäure und von 2-Naphthol benutzen E. LEININGER und S. KATZ[2] eine von E. EEGRIWE[3] angegebene qualitative Probe, die auf dem Auftreten einer Blaufluorescenz beruht, wenn Äpfelsäure mit 2-Naphthol in konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird. Bei der während dieser Reaktion entstehenden Verbindung, die die Fluorescenz verursacht, handelt es sich wahrscheinlich um das 5,6-Benzcumarin[4], das durch Kondensation der intermediär entstehenden Formylessigsäure mit 2-Naphthol gebildet wird.

Zur *Bestimmung der Äpfelsäure* in Lösungen, die keine die Reaktion störenden Bestandteile enthalten, wird soviel der Lösung, wie 1—30 γ Äpfelsäure entspricht, in einen 10 ml-ERLENMEYER-Kolben pipettiert und bei 105° zur Trockne gebracht. 1 ml Reagens I, (Lösung von 12 mg durch Destillation gereinigtem 2-Naphthol in 100 ml 92%iger Schwefelsäure [D: 1,822—1,826]), wird hinzugegeben. Das Gefäß wird leicht geschwenkt, um den Boden gleichmäßig zu befeuchten, und dann im Trockenschrank 30 min auf 90—95° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben gespült und auf 100 ml aufgefüllt. Die Temperatur der Lösung wird auf 25° $\pm$ 1,5° gebracht und seine Fluorescenz gemessen. Die Fluorescenzintensität ist über lange Zeit konstant. Eine Eichkurve erhält man aus gleichbehandelten Ansätzen mit Lösungen bekannten Gehalts an Äpfelsäure.

Zur *Bestimmung im Apfelsaft* ist eine vorherige Fällung der Äpfelsäure erforderlich. Ein gemessenes Volumen an Saft mit 20—75 mg Äpfelsäure wird mit Wasser auf 15 ml aufgefüllt oder eingeengt bis auf 15 ml und dann im 100 ml-Meßkolben mit 95% igem Äthylalkohol aufgefüllt. 75 ml Filtrat werden in ein 100 ml fassendes Zentrifugenglas pipettiert und 10 mg Citronensäure sowie 1 ml Bleiacetatlösung (75 g normales Bleiacetat in Wasser gelöst + 0,5 ml Eisessig, Lösung auf 250 ml verdünnt) hinzugegeben. Nach sorgfältigem Mischen zentrifugiert man 15 min bei

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1150 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1375 (1949).
[3] EEGRIWE, E.: Diese Z. **89**, 121 (1932).
[4] PECHMAN, H., u. W. WELSH: Ber. **17**, 1651 (1884); DEY, B., R. RAO, u. Y. SANKARANARAYAN: J. Indian Chem. Soc. **9**, 7177 (1932).

1000 Umdrehungen/min. Die überstehende Flüssigkeit wird mit Bleiacetat auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Tritt noch ein Niederschlag auf, wird mehr Bleiacetat hinzugegeben und nochmals zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit 75 ml 80% igem Alkohol, der in kleinen Portionen hinzugegeben wird, gewaschen. Nachdem der Niederschlag zu einer homogenen Suspension aufgerührt wurde, wird wiederum zentrifugiert. Der so gewaschene Niederschlag wird in 50 ml Wasser suspendiert, und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach Auffüllen auf 100 ml mit Wasser, dienen aliquote Teile des Filtrats dieses Ansatzes zur Äpfelsäurebestimmung (siehe oben).

Zur *Bestimmung von 2-Naphthol* wird ein bestimmtes Volumen einer Lösung dieser Substanz in Benzol, entsprechend 1—15 γ 2-Naphthol, in einen 10 ml-Erlenmeyer-Kolben pipettiert, an der Wasserstrahlpumpe im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit 1 ml Reagens II (1 g aus Äthyläther umkrystallisierte Äpfelsäure in 100 ml 92% iger Schwefelsäure [siehe oben] gelöst. Reagens vor Gebrauch 24 Std bei Zimmertemperatur stehen lassen) versetzt. Nach Umschwenken des Gefäßes wird der Ansatz 10 min im Trockenschrank (35—40°) erwärmt. Nachdem der Ansatz im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt, und auf 25° $\pm$ 1,5° gebracht wurde, dient er zur Fluorescenzmessung.

Wie aus den mitgeteilten Daten hervorgeht, sind die Methoden sehr genau und weitgehend spezifisch. Bei der Bestimmung der Äpfelsäure stören Citronen- und Bernsteinsäure nicht, auch wenn sie im großen Überschuß vorliegen, Weinsäure im Verhältnis 1 : 1 verursacht einen Fehler von 3—5%. Da sich d- und l-Äpfelsäure bei der Bestimmung gleich verhalten, erhält man stets den Gesamtgehalt. Bei der Bestimmung von 2-Naphthol verursacht die Anwesenheit von 1-Naphthol einen Fehler von etwa 5%. K. Gaede.

Zur Bestimmung der Diglykole in Mischungen von Äthylen- und Propylenglykolen, die als Verunreinigungen in Monoglykol vorkommen, entfernt C. V. Francis[1] zunächst das Monoglykol durch Einwirkung von Perjodsäure und nachfolgende Destillation. Der Überschuß an Perjodsäure wird zu Jodsäure reduziert, während die übriggebliebenen Diglykole mit Kaliumbichromat oxydiert werden.

Zu einer Probe, die etwa 5—10 mg Diglykole enthält, gibt man in einem 250 ml-Kjeldahl-Kolben 2 g Perjodsäure, die in etwa 50 ml Wasser gelöst sind, und zur Vermeidung des Reaktionsstoßes einige Glasperlen. Ist mehr als 0,5 g Monoglykol vorhanden, wird die Menge Jodsäure entsprechend erhöht. Man verdünnt mit Wasser auf 200 ml und destilliert in der üblichen Weise so lange, bis kein Aldehyd mit Fuchsin-schwefliger Säure mehr nachweisbar ist. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird abgekühlt und nach Verdünnen auf 50 ml mit trockenem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit 15 ml 3% igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Man destilliert erneut, bis das Volumen 20 ml erreicht hat, kühlt, gibt die Masse in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben und versetzt mit 100 ml Schwefelsäure (1 : 1). Bei Auftreten einer Gelbfärbung wird bis zur Entfärbung erhitzt. Dann gibt man 20 ml einer 0,1 n Kaliumbichromatlösung hinzu, erhitzt 45 min am Rückfluß, kühlt ab, überträgt in einen 1 l-Meßkolben und füllt zur Marke auf. 10 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit n Natronlauge bis zur Marke verdünnt. Der Überschuß an Kaliumbichromat wird polarographisch gemessen. Man stellt zunächst ein Polarogramm einer Lösung von 20 ml 0,1 n

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1238 (1949).

Kaliumbichromat (Faktor A), sowie ein Polarogramm eines Oxydationtversuchs mit bekanntem Gehalt an Diglykolen (Faktor B) an. Ergaben sich im Leerversuch a-Mikroampere, in der Probe b Mikroampere, so erhält man die Prozente Diglykol nach der Formel

$$\%\ \text{Diglykol} \quad \frac{(a-b) \cdot A \cdot B \cdot 100}{\text{Einwaage}}.$$

E. Baertich.

Zur Schnellbestimmung der Gemische von *Diacetonalkohol* (4-Oxy-4-methyl-2-pentanon) mit *2-Methyl-2,4-pentandiol* und *Isopropylalkohol*, die im Verlauf der Hydrierung von Diacetonalkohol auftreten, verwenden F. J. Frere und J. J. Busz[1] ein von M. J. Barbaudy[2] für die Untersuchung eines anderen Dreistoffgemisches (Benzol-Äthanol-Wasser) angegebenes Verfahren. Das einer allgemeinen Anwendung fähige Prinzip besteht darin, daß man zwei chemische oder physikalische Eigenschaften ausfindig macht, von denen die erste bei zwei Komponenten nahezu übereinstimmt und von der dritten sich deutlich unterscheidet — im vorliegenden Falle ist es das spezifische Gewicht von Diacetonalkohol und dem Diol —, während eine weitere Eigenschaft nur einer einzigen Komponente, aber keiner der beiden anderen Komponenten gemeinsam ist — hier die Reaktion von Diacetonalkohol mit Hydroxylamin. Zu diesem Zwecke trägt man die ermittelten Dichten von 0—100% Isopropylalkohol im Gemisch mit den anderen zwei Flüssigkeiten in ein Dreiecksdiagramm ein. Zur Titration verdünnt man 20 ml 2 n Hydroxylaminhydrochlorid mit 150 ml Wasser und neutralisiert mit 0,5 n Natronlauge auf Schwach-Grünblau von Bromphenolblau. Nach Zugabe von 1—2 g der mit Wägepipette abgemessenen Probe und gutem Umschütteln titriert man nach einigen Minuten auf dieselbe Neutralfarbe. Die dadurch erhaltenen Prozente Diacetonalkohol kreuzen im Diagramm die Linie des gefundenen spezifischen Gewichts, wodurch die Zusammensetzung des ternären Gemisches bestimmt ist. H. Zellner.

Zum spezifischen Nachweis und zur spektrophotometrischen Bestimmung von Hexosen empfehlen Z. Dische, L. B. Shettles und Martha Osnos[3] die früher von Z. Dische[4] angegebene Reaktion mit Cystein oder allgemein mit Körpern, die eine SH-Gruppe enthalten. Als SH-Verbindung wurde das Cystein verwandt. Es werden zwei Arten von Reaktionen zwischen Cystein und Hexose beschrieben, die sich in der angewandten Säurekonzentration, der Dauer der Erhitzung und der Menge des zugegebenden Cystein unterscheiden. Alle Reaktionen können als quantitative Bestimmung für Hexosen verwandt werden. Durch ihre gleichzeitige Durchführung ist man in der Lage, eine Mischung von 3 Hexosen, auch in Gegenwart anderer Zucker zu bestimmen. Die beiden Reaktionen werden als CyRI und CyRII bezeichnet.

Für die Methode CyRI kühlt man 4,5 ml einer Mischung von 1 Teil Wasser und 6 Teilen Schwefelsäure, fügt nach einigen Minuten 1 ml der zu untersuchenden Lösung unter Schütteln und dauerndem Kühlen hinzu, erhitzt 3 min im Wasserbad,

[1] Analytic. Chemistry **21**, 616 (1949).
[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **39**, 371 (1926).
[3] Arch. of Biochem. **22**, 169 (1949).
[4] Federation Proc. **6**, 278 (1947).

kühlt unter Leitungswasser und versetzt mit 0,1 m, einer 3% igen Cysteinlösung. Bald nach Zugabe des Cysteins färbt sich die Lösung gelb. Die Lösungen der vier untersuchten Hexosen (Glucose, Galaktose, Mannose und Fructose) zeigen ausgeprägte Absorptionen zwischen 370 und 440 mμ mit einem Maximum bei 415 mμ. Die Kurven sind in bezug auf das Maximum symmetrisch und unterscheiden sich nur durch ihre Höhe. Im Laufe der Zeit wird die Absorption bei 415 mμ schwächer und nach 48 Std ist das Maximum verschwunden. Die Farbreaktion ist nicht für Hexosen spezifisch, Methylpentose gibt ebenfalls Gelbfärbung, aber mit einem Absorptionsmaximum bei 400 mμ. Die Verbindung von Methylpentose mit Cystein ist stabil, während die Verbindung Cystein-Hexose unstabil ist. Nach dem Abklingen der Reaktion treten andere Farbreaktionen auf, Galaktose und Sorbose geben blaue, Glucose und Fructose grüne und Mannose eine gelbe Farbe. Anscheinend rühren diese Sekundärfärbungen von zwei Produkten mit verschiedenen Absorptionsspektren her. Das eine hat ein Maximum bei 600 mμ und erscheint blau, das andere ein ausgeprägtes Maximum zwischen 380 und 420 mμ und erscheint gelb. Das Verhältnis der Absorptionsintensität dieser beiden Verbindungen ist abhängig von der Konstitution der Zucker. D_{600} (gemessen mit einem Beckmann Spektrophotometer): Galaktose hat den siebenfachen Wert von dem Wert von Mannose und den dreifachen Wert von Glucose, während die Absorption in blau infolge der gelben Verbindung für alle drei Hexosen gleich ist.

Zur Durchführung der Reaktion CyRII werden zu 0,9 ml der zu untersuchenden Lösung 0,1 ml einer 3% igen Cysteinlösung und 5 ml einer Mischung von 190 ml H_2O und 450 ml einer Schwefelsäure, die 75 Vol. Säure in 100 Gesamtvolumen enthält, gegeben. Das Reaktionsgefäß wird 10 min im Wasserbad erhitzt und nach Abkühlung 48 Std bei Raumtemperatur stehengelassen. Wie bei der Reaktion CyRI treten bei CyRII ebenfalls zwei Reaktionsprodukte auf. Das eine entwickelt sich im Laufe von 48 Std bei Zimmertemperatur und hat ein scharfes Maximum bei 600 mμ. Dieses Produkt wurde bei allen 4 Hexosen gefunden und entspricht dem blauen Produkt bei CyRI. Das zweite Produkt bildet sich schneller, ist farblos und zeigt eine Absorption im Ultraviolett zwischen 320 und 400 mμ. Auch andere Zucker als Hexosen zeigen Absorptionen im Ultraviolett, wie z. B. Methylpentosen und Desoxypentosen, deren Maximum nicht so ausgeprägt sind.

Verglichen mit der Reaktion mit Diphenylamin haben die Reaktion CyRI und CyRII den Vorteil größerer Empfindlichkeit. Die Reaktion CyRI gestattet die Bestimmung von Methylpentosen in Proben, die Hexosen enthalten. Andererseits scheint die Carbazolreaktion nach S. Gurin und D. B. Hood[1] unabhängig von dem Proteinmedium zu sein, was sich insbesondere bei der Bestimmung und Identifizierung von Hexosen in den Alkoholfällungen von Serum auswirkt.

E. Baertich.

Über die Bestimmung der Gluconsäure mit Perjodat in Gegenwart anderer Medikamente berichten J. Courtois und A. Wickström[2]. Nach P. Fleury, J. Courtois und A. Wickström[3] wird die Gluconsäure von Perjodsäure unter Verbrauch von 5½ Mol. Sauerstoff zu 1 Mol. Formaldehyd, 4 Mol. Ameisensäure und 1 Mol. CO_2 oxydiert. Es besteht also die Möglichkeit, entweder den Verbrauch an Perjodsäure zu bestimmen, (dies ist die unspezifischste Methode), oder eines der Oxydationsprodukte zu fassen. Besonders bewährt hat sich dabei die Bestimmung der Kohlen-

[1] J. biol. Chem. **131**, 211 (1939).
[2] Ann. Pharmac. Franç. **7**, 288 (1949).
[3] Ann. Pharmac. Franç. **6**, 338 (1948).

säure im Apparat nach WARBURG oder des Formaldehyds mit Hilfe der Chromotropsäure. Ist neben Gluconsäure *Milchsäure* vorhanden, so gelingt die Bestimmung der ersteren trotzdem bei einer Temperatur von 36°, da die Milchsäure viel langsamer oxydiert wird. Der Überschuß von Überjodsäure kann mit Arsenit zurücktitriert werden. Der Fehler beträgt 1,4—5,5%. Bei Bestimmung des Formaldehyds ist der Fehler kleiner. *Citronensäure* wird sehr langsam oxydiert und stört nicht. *Lävulinsäure* wird nicht oxydiert, *Lactobionsäure* (β-Galactosido-4-Gluconsäure) wird von HJO_4 leicht angegriffen und stört die Bestimmung der Gluconsäure. Sie läßt sich aber durch 40%ige Schwefelsäure glatt in Galaktose und Gluconsäure spalten und danach gelingt einesteils die Bestimmung der Galaktose nach LEHMANN und andererseits auch die Bestimmung der Gluconsäure. Die *Glycerinphosphorsäure* wird bei Zimmertemperatur von HJO_4 so langsam angegriffen, daß sie nicht stört. *Glucose* wird leicht oxydiert. Es bilden sich 1 Mol Formaldehyd und 5 Moleküle Ameisensäure, so daß die Bestimmung der Gluconsäure neben Glucose nur gelingt, wenn das molekulare Verhältnis 2:1 nicht übersteigt. Ist mehr Glucose vorhanden, so kann die Gluconsäure als neutrales Bleisalz gefällt werden, wenn der wäßrigen Lösung etwas Alkohol und Äther zugesetzt werden. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Gluconsäure anschließend mit Perjodsäure bestimmt. Die *Saccharose* wird von Überjodsäure zu einem Molekül Formaldehyd und einem Tetraaldehyd oxydiert. In Gegenwart von 0,2 m Phosphatpuffer von p_H 6,0 läßt sich aber die Gluconsäure selbst neben der 10fachen Menge Saccharose unter Bestimmung des gebildeten Formaldehydes mit einem Fehler, der 3% nicht überschreitet, bestimmen. K. HINSBERG.

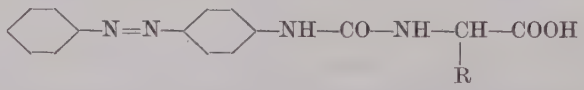
Für die Bestimmung von Cholinchlorid und Cholincitrat arbeiten W. SEAMAN, J. J. HUGONET und W. LEIBMANN[1] die von F. W. SCHMIDT[2] für die Isolierung von Cholinchlorid eingeführte Cadmiumchloridmethode zum quantitativen Fällungsverfahren aus. Aus alkoholischer Lösung von Cholinchlorid fällt die komplexe Verbindung $(CH_3)_3NCl \cdot C_2H_4OH \cdot CdCl_2$ bei Zugabe einer Cadmiumchloridlösung aus. Cholincitrat wird vorher durch Zugabe von Salzsäure in das Chlorid verwandelt. Die Methode ist für die Wertbestimmung von pharmazeutischen Präparaten geeignet, sie kann aber in gewissen Grenzen auch für Rohprodukte verwendet werden. Aus Rohprodukten gefällte Niederschläge sollten aber stets auf ihren Stickstoffgehalt geprüft werden. Die Anwendbarkeit auf biologische Proben wurde nicht geprüft. Die mittlere Schwankung der Werte wird unterhalb ± 0,1% angegeben, die Abweichung vom wahren Wert als höchstens — 0,1%. Salzsaures Betain kann Fehler verursachen, doch läßt es sich zum Unterschied von Cholinchlorid als Säure titrieren.

4,0—4,5 g Cholinchlorid werden unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im 250 ml-Meßkolben in absolutem Alkohol gelöst, worauf man mit Alkohol zur Marke auffüllt. — 9 g Cholincitrat werden mit 200 ml absolutem

[1] Analytic. Chemistry **21**, 411 (1949).
[2] Z. physiol. Chem. **53**, 428 (1907).

Alkohol, dem 4 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt sind, in einem Meßkolben gespült. Man läßt den Kolbeninhalt sich eine Zeitlang durchmischen und setzt dann mehr konzentrierte Salzsäure tropfenweise zu, bis die Substanz in Lösung gegangen ist. Der Salzsäureüberschuß soll etwa 1 ml, doch nicht mehr betragen. Mit absolutem Alkohol wird aufgefüllt. Man versetzt 25 ml der einen oder anderen Lösung im 250 ml-Weithalskolben mit 0,5 ml konzentrierter Salzsäure, läßt aus einer Bürette etwa 80 ml gesättigte, alkoholische Lösung von wasserfreiem Cadmiumchlorid unter mechanischem Rühren rasch zutropfen, aber nicht in einem Strahl zufließen. Etwa 125 ml Cadmiumchloridlösung sind für etwa 1 g Cholinchlorid oder 2 g Cholincitrat ausreichend. Man stellt den Kolben mit dem Rührer unter Abschluß gegen Feuchtigkeit über Nacht in den Kühlschrank, filtriert kalt durch einen Gooch-Tiegel mit Asbestfilter und wäscht mit einer gesättigten alkoholischen Lösung der Cholin-Cadmiumchlorid-Komplexverbindung, indem man die Waschflüssigkeit unter Verwendung einer Spritzflasche mit sehr feiner Spitze auf den Niederschlag aufbringt. Insgesamt sollen für dreimaliges Waschen etwa 25 ml Waschflüssigkeit verwendet werden. Der Gooch-Tiegel wird mindestens ½ Std bei 110° C getrocknet und dann gewogen. W. Schmieden.

Versuche zur quantitativen mikroanalytischen Trennung und Bestimmung von Aminosäuren als Azobenzolharnstoff-Abkömmlinge werden von K. Zeile und M. Oetzel[1] unternommen. Die *I. Mitteilung* bringt die präparativen Grundlagen und theoretische Überlegungen zur Trennung der Farbstoffe durch auswählende Verteilung. Danach läßt sich mit Benzolazo-phenylisocyanat eine quantitative Umsetzung mit Aminosäuren erreichen. Die Lösungen der Natriumsalze werden mit einer Lösung von $1^1/_4$ Mol (berechnet auf reaktionsfähige Aminogruppe) Lösung des Isocyanats in Dioxan zur Reaktion gebracht. Nach 3 Std bei Raumtemperatur wird von gebildeten Nebenprodukten abfiltriert und die Ureidosäure in leicht alkalischer Lösung abgetrennt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



Bei 18 verschiedenen Aminosäuren betrug die Ausbeute 99,4—100%. Die Iminogruppe reagiert nicht, Cystin, Ornithin, Lysin und Arginin reagieren mit 2 Gruppen. Es bilden sich Diazoderivate, aber nicht quantitativ. Mit Diazomethan entstehen Hydantoine, dabei wird vom Tyrosin die Hydroxylgruppe methyliert. Eine chromatographische Trennung ließ sich nicht erreichen, dagegen ist eine rohe Trennung zwischen Äther und m/15 Phosphatlösung möglich. Je nach dem p_H-Wert lassen sich bestimmte Aminosäurenfarbstoffe ausschütteln und zwar bei p_H 5,2 Asparaginsäure, Oxyprolin, Glutaminsäure, Serin, Prolin, Glykokoll und Cystin, bei p_H 7,2 Cystin, Alanin, Tyrosin, Methionin, Valin, Leucin, Phenylalanin und Tryptophan, bei p_H 8 Ornithin und Lysin. Die Trennung ist nicht quantitativ und abhängig vom Verteilungskoeffizienten, den Dissoziationskonstanten und dem Löslichkeitsprodukt.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **284**, 1 (1949).

Die II. Mitteilung, die von W. KRUCKENBERG[1] verfaßt wurde, betrifft die Extinktionkoeffizienten und Verteilungseigenschaften der Farbstoffe. Es sind Vorversuche zu einer quantitativen colorimetrischen Bestimmung der Aminosäurefarbstoffverbindungen. Es zeigt sich, daß alle untersuchten Verbindungen dieselbe Absorptionskurve haben und ein Maximum der Extinktion bei 366 mμ mit einer molaren Extinktion von 26300 zeigen. Das BEERsche Gesetz gilt, wenn die Messung aber mit der Quecksilberlinie bei 366 mμ durchgeführt wird, so tritt rasch Zersetzung des Farbstoffes ein. Deshalb werden die Versuche mit der blauen Quecksilberlinie bei 405 bzw. 436 mμ im KORTÜMschen Spektralphotometer oder mit dem PULFRICH-Photometer durchgeführt. Die Empfindlichkeit beträgt 10^{-7} Mol und es genügt eine Einwaage von 1—2 mg Aminosäuregemisch um eine Gesamtanalyse durchzuführen. Die Ureidofarbstoffe sind gegen verdünnte Schwefelsäure und Natronlauge in der Kälte beständig, in der Hitze werden sie in einer halben Stunde vollständig gespalten. In Dioxanlösung reagieren sie nicht mit HCl, in Methanollösung entstehen die Ester. H_2O_2 greift nicht an, mit Ausnahme von Serin und Methionin. In ätherischer Lösung werden sie durch Alkali oder Säure zerstört. Das Diureid des Arginins ist sehr schwer löslich. Eine Abtrennung der Hexonbasen gelingt durch Wofatit. Lysin bildet ein Monoureid, welches ein unlösliches Blei- und Silbersalz gibt. Durch NH_3 erfolgt Ausflockung. Das Kondensationsprodukt mit Cystin zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in Amyläther aus. Bei Untersuchung der Verteilungsquotienten zeigt sich, daß dieser für einen einzigen Farbstoff in sehr weitem Konzentrationsbereich konstant ist. Im Gemisch ist diese Konstanz nie vollständig gewahrt. Es kommen Abweichungen nach jeder Phase hin vor. Die Größe der Abweichungen ist sehr unterschiedlich. Unter geeignet gewählten Bedingungen läßt sich aber ein Trennungsverfahren auf Grund von Verteilungen finden. Sind nur 2 Farbstoffe vorhanden, so kann durch einmalige Verteilung und Messung der Farbstoffmenge in jedem Volumen eine quantitative Analyse durchgeführt werden. Bei 3 Farbstoffen wäre eine zweifache Ausschüttelung notwendig, und die dabei auftretenden Fehler werden zu groß. Eine Trennung aller Aminosäuren nach diesem Prinzip kann nicht erwartet werden. Aus der geringen Löslichkeit bei Verteilung und der Neigung zu Abscheidung an der Phasengrenze ergibt sich die Notwendigkeit zur Entwicklung eines Mikroverfahrens.

Die *III. Mitteilung* über Versuche zur quantitativen mikroanalytischen Trennung von Azobenzolharnstoff-Abkömmlingen der Aminosäuren von W. KRUCKENBERG[2] stellt die Entwicklung eines Trennungsplanes dar, der noch keineswegs allen analytischen Forderungen gerecht wird. Am Beginn jeder Trennung steht das Reaktionsgemisch der Farbstoffbildung, um eine Abtrennung der Farbsäuren zu erreichen muß die Lösung auf jeden Fall angesäuert und mit einem organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt werden. Am besten hat sich hierbei

[1] HOPPE-SEYLERS Z. physiol. Chem. **284**, 19 (1949).
[2] HOPPE-SEYLERS Z. physiol. Chem. **284**, 40 (1949).

Äthyläther bewährt. Eine vollständige Trennung der Hexonbasen läßt sich dadurch nicht erreichen, da die Monoureide amphoter reagieren und z. T. in der sauren Lösung bleiben. Aus einer Ammoniumchlorid-Carbonat-haltigen Lösung kann Arginin z. B. durch Äther abgetrennt werden, während die Monoureide von Lysin und Ornithin nach oxydativer Desaminierung extrahierbar sind. Die Farbstoffe der Aminosäuren mußten in 2 möglichst gleich große Gruppen aufgetrennt werden. Hierfür hat sich am besten geeignet die Verteilung Äther / Ammoniumchlorid / Nitratlösung oder Äther / Ammoniumchlorid / Carbonatlösung. Dabei zeigten aber eine Reihe von Farbstoffen so ähnliche Eigenschaften, daß ihre Trennung schwierig ist. Ein weiterer Nachteil ist die starke Niederschlagsbildung. In der Gruppe der wasserlöslichen Farbstoffe z. B. lassen sich Glutamin- und Asparaginsäure wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit durch das Gleichgewicht Essigester-Kaliumcarbonatlösung abtrennen. Die Aminosäurefarbstoffe besitzen ebenso wie die Aminosäure selber Neigung zur Bildung schwer löslicher Salze. Dadurch gelingt z. T. die Chromatographie aus ätherischer Lösung an Bleiacetat, Bleichromat, Silbernitrat, rotes Quecksilberoxyd oder Natriumacetat. Eine ausführliche Liste über die absorptiven Eigenschaften der einzelnen Komponenten findet sich in der Arbeit. Krystallisiertes Natriumacetat z. B. adsorbiert selektiv Oxysäuren, Dicarbonsäuren, amphotere und andere stark wasserlösliche Farbstoffe. Die Farbstoffe des Phenylalanins, Leucins, Valins lassen sich durch Adsorption an Silbernitrat aus Äther von Tyrosin und Tryptophan abtrennen. Der Tyrosinfarbstoff wird hierbei leicht zerstört. Zur Bestimmung der 3 erstgenannten Farbstoffe muß auf andere Methoden zurückgegriffen werden. Zur Trennung von Aminosäuren wird ein Schema angegeben, nach welchem einmal die Hexonbasen und das andere Mal die übrigen Aminosäuren durch Adsorption und Elution aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln und an verschiedene Salze getrennt werden können. Im einzelnen muß hierüber auf das Original verwiesen werden. In einigen Fällen gelang eine Trennung über 5 Stufen mit einem Verlust von nur 2—3%, doch ist meist mit einer Fehlergrenze von 5—10% zu rechnen. Eine Gesamtanalyse mit allen Aminosäuren läßt sich in 6—7 Tagen durchführen. Die Technik erfordert allerdings sehr viel Übung. Bezüglich der Beschreibung der Versuche und Beleganalysen muß auf den experimentellen Teil des Originals verwiesen werden. Bei der Trennung von 2 Aminosäuren ist der Fehler nicht größer als 2%. K. Hinsberg.

Einen raschen Nachweis von Acrylsäurenitril gibt C. E. Brockway[1] an. Die Methode beruht auf der Fähigkeit des Acrylsäurenitrils zur Reaktion mit Piperidin und Morpholin (2,3,5,6-Tetrahydro-1,4-oxazin)[2], mit gewissen substituierten Piperidinen[3] und einigen primären aliphatischen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1207 (1949).

[2] Whitmore, F. C., u. Mitarb.: J. Amer. Chem. Soc. **66**, 725 (1944).

[3] Corse, J., J. T. Bryant, u. H. A. Shonle: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1905 (1946).

Aminen[1] in Abwesenheit von Katalysatoren unter Bildung der entsprechenden β-Aminopropionitrile. Dem Piperidin gibt Verfasser den Vorzug, da das Reaktionsprodukt sofort ein leicht isolierbares Pikrat liefert.

Ausführung: Man verwendet reinstes Piperidin und eine Pikrinsäure-Lösung, die man durch Schütteln einer 10—12% Wasser enthaltenden Pikrinsäure mit handelsüblichem denaturiertem Äthanol und Dekantieren vom Unlöslichen bereitet. 0,1—1,0 ml der zu prüfenden Lösung versetzt man mit einer etwas kleineren Menge Piperidin. Man läßt das Gemisch 2 min stehen und fügt 5—20 ml Pikrinsäure-Lösung hinzu. Der entstandene Niederschlag wird einmal aus Äthanol umkrystallisiert, filtriert und mit wenig Äthanol gewaschen. Nach dem einige Minuten währenden Trocknen bestimmt man den Schmelzpunkt. Befindet er sich zwischen 161—162° C, so ist der Identitätsbeweis für Acrylsäurenitril erbracht.

H. Freytag.

Mischungen von Xylol-Isomeren lassen sich durch ein spektralphotometrisches Verfahren im Ultraviolett von R. T. Vaughn und A. E. Stearn[2] einfach, schnell und mit einer Genauigkeitsabweichung von unter 1% untersuchen. Die Methode ist allgemein anwendbar, wenn sich die Absorptionsbanden der Mischungskomponenten überlagern. Man mißt mit einem Quarz-Spektrographen die optischen Dichten von 4 Wellenbändern, bei denen ein Maximum der einen Komponente mit einem Minimum einer zweiten zusammenfällt, z. B. bei p-Xylol: Maximum 2685, Minimum 2625 und 2720; bei m-Xylol: Maximum 2725, Minimum 2705; bei o-Xylol: Maximum 2630 und 2710, Minimum 2690 Å. Daraus bildet man zwei Differenzen der optischen Dichten: $d(\lambda\,2685) - d(\lambda\,2625)$ und $d(\lambda\,2725) - d(\lambda\,2705)$, da die Differenzen eine empfindlichere Funktion der Konzentration darstellen als die Dichte einer Bande allein. Nun stellt man sich als Grundlage bekannte Mischungen von 10 zu 10% der drei Isomeren her, mißt ihre jeweilige optische Dichte und trägt die Ergebnisse in ein Dreiecksdiagramm der Volumprozente von o-, p- und m-Xylol ein, das nach einem Achsenkreuz mit den beiden, in Å $\times 10^3$ gemessenen Dichtedifferenzen ausgerichtet ist. Aus dieser Schaukarte läßt sich dann leicht jede unbekannte Mischung nach den entsprechenden 4 Messungen ablesen. Man benützt 0,65 ml des Standard-Musters bzw. der Mischung, die man in 25 ml 2,2,4-Trimethylpentan einwägt und daraus 1 ml mit 75 ml desselben Lösungsmittels verdünnt; zur Messung in der Quarzküvette werden 10 ml entnommen. H. Zellner.

Die amperometrische Titration von Phenolen und aromatischen Aminen mit Diazoniumsalzen beschreiben R. M. Elofson und P. A. Mecherly[3]. Sie beruht darauf, daß Diazoniumsalze in saurer, neutraler und schwach alkalischer Lösung an der tropfenden Hg-Kathode leicht reduziert werden, während Azokörper unter den gleichen Bedingungen unverändert bleiben. Die Verfasser benutzen die Methode, um einerseits Diazoniumsalze und andererseits ihre kuppelnden Partner zu bestimmen. Man arbeitet mit der Apparatur nach I. M. Kolthoff und

[1] Tarbell, D. S., u. Mitarb.: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1217 (1946).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1361 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 565 (1949).

Langer[1] mit dem Unterschiede, daß die Titrationszelle und die Bürette durch Eiswasser auf einer Temperatur von 0—5° gehalten werden.

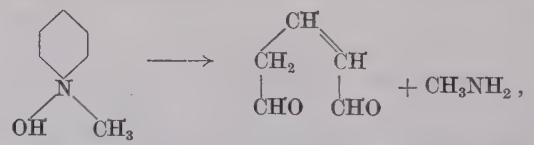
Zur Bestimmung von Diazoniumsalzen bringt man 50 ml einer nach Clark und Lubs bereiteten Pufferlösung von p_H 8 und 5 ml einer 0,01 m Lösung von 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in die gekühlte Titrationszelle, leitet zur Verdrängung von Sauerstoff Stickstoff durch und titriert bei 0—5° und 0,3 Volt Spannung mit der etwa 0,01 m Diazoniumsalzlösung, bis ein linearer Stromanstieg den Überschuß des Diazoniumsalzes anzeigt. Bei zu langsamer Kupplung verwendet man 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon im Überschuß und titriert mit Diazo-p-toluidin zurück.

Zur Titration der kuppelnden Amine und Phenole ist Diazo-p-toluidin das am allgemeinsten verwendbare Reagens. Bedingung für genaue Bestimmungen sind Vollständigkeit und Eindeutigkeit der Kupplungsreaktion. Ihr Verlauf wird durch die Temperatur, durch den p_H-Wert der Lösung und durch die Natur der Reaktionspartner bestimmt. Diesen drei Versuchsbedingungen ist daher Aufmerksamkeit zu schenken. R. Lang.

Mit der Bestimmung von N-alkylierten Pyridinen beschäftigten sich E. Kahane und O. Sackur[2]. Sie fanden, daß diese Basen durch Oxydation in stark alkalischer Lösung der Spaltung zugänglich sind, wobei sich destillierbares Alkylamin bildet, das acidimetrisch erfaßt werden kann. Hierzu verwendet man das Gerät von Parnas-Wagner.

Die zu untersuchende Substanz wird in einer Menge von 5—25 mg mit 5—20 m konzentrierter NaOH-Lösung und 5 ml gesättigter $KMnO_4$-Lösung behandelt und die flüchtige Base nach Maßgabe der Oxydation abdestilliert. Man titriert sie mit 0,02 n Schwefelsäure fortschreitend ab gegen einen aus Methylrot und Methylenblau bestehenden Mischindikator. Die Bestimmung ist im allgemeinen binnen 20 min beendet.

Folgende Substanzen wurden nach diesem Verfahren auf N-Gehalt geprüft: Methylpyridiniumjodid, Äthylpyridiniumbromid, Oxy-äthylpyridiniumchlorid, Nicotinsäure-jodmethylat, Jodmethylat des Nicotinsäuremethylesters, Jodmethylat des Nicotinsäureamids, N-methyldiäthylnicotinsäureamid-camphosulfonat, Picolinsäure-jodmethylat, α-Picolin-jodmethylat, γ-Picolin-jodmethylat, N-methyl-γ-dodecylpyridiniumjodid (K) und Verbindung I, aus Äthylenbromid und Nicotinsäure entstanden. Außer I und K lieferten alle untersuchten Verbindungen N-Werte mit einem Fehler von etwa 1—2% und darunter. Die Sprengung des Pyridin-Kerns dürfte unter den beschriebenen Bedingungen nach folgendem Schema verlaufen:



wobei der Glutacondialdehyd mehr oder weniger völlig oxydiert wird. Im Falle des N-methyl-pyridins wurde tatsächlich Monomethylamin nachgewiesen, meist geht die Oxydation aber bis zum Ammoniak.

[1] J. Amer. Chem. Soc. **62**, 211 (1940).
[2] Bull. Soc. chim. France **1947**, 239.

O. Sackur[1] erweiterte die vorstehende Untersuchung auf die Bestimmung von *Substanzen mit heterocyclischem Stickstoff*. Die Arbeitsweise bestand in der Behandlung von 20–50 mg Substanz (je nach N-Gehalt) in einem Verseifungskolben mit 5—10 ml n Natronlauge und 1 ml Dimethylsulfat. Unter dem Rückflußkühler wurde 2,5–4,5 Std lang gekocht, bis bei der Bestimmung zwei gleiche Maximalwerte erhalten wurden. Nach Abkühlung wurde im Parnas-Wagner-Gerät wie oben angegeben weiter behandelt. Ist die Verbindung flüchtig, so behandelt man sie im zugeschmolzenen Röhrchen mit 1 ml Äthyljodid bei 110—120° C und verfährt sonst wie beschrieben.

Versuche ergaben, daß die Verbindungen mit heterocyclischem N ihrem Verhalten nach in 3 Gruppen einzuteilen sind. Die erste Gruppe umfaßt jene, deren Stickstoff nach Alkylierung leicht quantitativ zu bestimmen ist (als Alkylierungsmittel wurden Dimethylsulfat (I), CH_3J (II) und C_2H_5J (III) benutzt), nämlich: Nicotinsäure (mit I), Nicotinsäureamid (mit I und II), Isonicotinsäure (mit I), Undecylnicotinsäure, Arecolin, Atropin (mit I und III), Sparteinsulfat (mit I) und Yohimbin. Die Genauigkeit beträgt 2%. Zur zweiten Gruppe gehören α-substituierte Pyridine und Chinolinderivate. Bei diesen lassen sich nur 30—50% des theoretischen N-Wertes ermitteln. Die Methode ist demnach für diese Verbindungen ungeeignet.

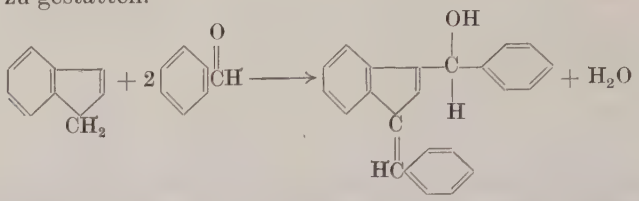
In der dritten Gruppe faßt der Verfasser verschiedene Alkaloide zusammen: α-Pyridylnicotinsäureamid, Eserinsalicylat, Narcotin, Nicotin, Chinindihydrochlorid, Cinchonin, Papaverin, Strychninsulfat, Novocain, Antipyrin und Pilocarpinnitrat, an deren Verhalten zu erkennen ist, daß, wie bei Chinolin und seinen Derivaten, mit zunehmend verwickelter Struktur die Resultate um so ungenauer werden. Alle Untersuchungen beweisen, daß eine übermäßige Dauer der Alkylierung keinen Einfluß auf das Endergebnis hat, in einigen Fällen der heterocyclische Stickstoff ohne vorangehende Alkylierung als flüchtige Base bestimmbar und eine Verschärfung der alkalisch-oxydierenden Destillation zu N-Verlusten führt, indem die destillierte Base zu Ammoniak und dann zu elementarem Stickstoff oxydiert werden kann.

Außer den erwähnten Alkylierungsmitteln wurden noch — ohne Erfolg — versucht: Äthylchlorid, Benzoylchlorid, Epichlorhydrin, Phenyläthylchloressigsäure, Acetophenon in Gegenwart von NaOH und Jod bzw. gesättigter Natriumcarbonatlösung und Jod bzw. Natriumäthylat und Jod sowie Natriumbisulfit. $HClSO_3$ lieferte schlechtere Ergebnisse als die Alkyljodide, ebenso schwach wirkte Dinitrochlorbenzol in gesättigter, alkoholischer Lösung. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Inden verwenden D. A. Skoog und H. D. Du Bois[2] die bereits von J. Thiele[3] beschriebene Reaktion dieser Verbindung mit Benzaldehyd in Gegenwart von Alkali. Das Kondensationsprodukt, 1-(-Oxybenzyl)-3-benzalinden, ist eine intensiv gelb gefärbte, bei neutraler Reaktion weitgehend stabile Verbindung, die sich gut zur colorimetrischen Bestimmung eignet. Ihr Absorptionsmaximum liegt im UV. Die Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums ist jedoch noch

[1] Bull. Soc. chim. France **1949**, 270.
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1528 (1949).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3395 (1900).

stark genug, um eine Messung mit visuellen Photometern und Colorimetern zu gestatten.



Nach Prüfung der optimalen Bedingungen geben Skoog und Dubois folgende Vorschrift zur Bestimmung von Inden an: Eine gewogene Menge des Untersuchungsmaterials wird mit Benzol oder Petroläther verdünnt, so daß in 1 ml Lösung 0,2—2,0 mg Inden enthalten sind. 5 ml dieser Lösung werden in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Benzaldehydlösung (5 ml Benzaldehyd in 95% igem Alkohol lösen, mit dem Lösungsmittel auf 250 ml auffüllen) und 5 ml alkoholischer Kalilauge (3,0 g KOH in 100 ml Methanol unter leichtem Erwärmen lösen, nach 2 Std durch eine Glasfritte filtrieren) versetzt. Gleichzeitig wird ein Blindansatz mit gleichen Mengen an Lösungsmittel, in dem auch die zu untersuchende Probe gelöst wurde, mit Benzaldehydlösung und Kalilauge bereitet. Die Ansätze hält man 10—12 min in leichtem Sieden und kühlt darauf auf Zimmertemperatur ab. Nach Zugabe von 1—2 ml Eisessig überführt man in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit 95% igem Alkohol bis zur Marke auf und verwendet diese Lösung zur Colorimetrie bei 420 mμ und bei 1 cm Schichtdicke. Nach Abzug des Blindwertes entnimmt man den Indengehalt aus einer Eichkurve, die man aus Ansätzen unter Verwendung reiner Indenlösungen (Inden: Kp. 180—181°; $n^{20} = 1{,}5768$) erhalten hat. Diese Eichkurve stellt eine Gerade dar.

Auch in Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe (Toluol, Naphthalin, Styrol, Benzol, Tetralin, Cyclohexen, Fluoren) liefert diese Methode gute Ergebnisse. Der größte Fehler betrug 2,3%. K. Gaede.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Die Analysenmethoden der Hoch- und Koksofengase werden von B. Dupuis[1] auf Fehler in der Bestimmung des Methans untersucht. Bei Benutzung eines Eudiometers zur Bestimmung von H_2 und CH_4 im Hochofengas werden die Methanwerte aus verschiedenen Gründen zu hoch gefunden (Fehler etwa 1%). Zur Ausschaltung der Ungenauigkeiten schlägt Verfasser eine der folgenden Methoden vor: 1. Man benutzt den Apparat von Bone und Wheeler, in welchem die Messungen bei konstantem Volumen gemacht und H_2 und CH_4 durch Verbrennung über CuO bestimmt werden; es ist nur ein Absorptionsgefäß vorhanden, in das nacheinander die Reagenzien in kleinen Mengen eingetragen werden. Als Niveauflüssigkeit dient Quecksilber. 2. Man verwendet einen Orsatapparat, bei dem die Niveauflüssigkeit aus angesäuertem Wasser besteht. Die Messungen werden bei konstantem Druck ausgeführt. H_2 wird über

[1] Rev. Métall. 46, 210 (1949).

einem CuO-Katalysator bei 270° verbrannt. Dabei bestimmt man auch die kleinen Mengen CO, die eventuell von der Kupfer(I)-chloridlösung nicht absorbiert wurden. CH_4 wird entweder mit einem Überschuß von Luft über einem Platindraht bei 1400° oder über einem CuO-Katalysator bei 800° verbrannt.

Zur Absorption der sonstigen Gasbestandteile verwendet der Autor 33% ige Kalilauge für CO_2, gesättigtes Bromwasser für C_nH_{2n}, alkalische Pyrogallol-Lösung (1 Teil 25% ige wäßrige Pyrogallol-Lösung + 5 Teile 60% ige Kalilauge) für O_2 und sowohl saure als auch ammoniakalische Lösung von Kupfer(I)-chlorid für CO. Die saure Lösung absorbiert rasch, die ammoniakalische vollständig. Die Lösungen verbrauchen sich schnell und müssen öfter erneuert werden. Herstellung nach M. Cassan: 1. 36 g Cu_2Cl_2, 15 ml NH_3 conc., 125 ml H_2O, 125 ml HCl conc.; 2. 36 g Cu_2Cl_2, 5 g NH_4Cl, 125 ml H_2O, 125 ml NH_3 conc.

Unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln ergeben alle Analysen Methangehalte zwischen 0,1 und 0,3 % im Hochofengas. Bei denselben Versuchen ist gleichzeitig die Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Hochofengas festgestellt worden. K. H. Lichtenberger.

Organische Schwefelverbindungen in Heizgasen werden nach dem Verfahren von J. K. Fogo und M. Popowski[1] nach Adsorption an Silicagel katalytisch in Schwefelwasserstoff explosionssicher umgewandelt und mit empfindlicher Methode, z. B. mit Methylenblau[2], bestimmt. Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid werden durch Silicagel nicht adsorbiert. Man kann sie nach Durchgang durch die Silicagelröhre gesondert bestimmen, und zwar Schwefelwasserstoff mit Methylenblau, Kohlenoxysulfid nach der Methode von Brady[3]. Das zur Adsorption dienende kleinkörnige Silicagel wird im elektrischen Ofen bei 760° ausgeglüht, mit Stickstoff, sodann Wasserstoff (85 l pro Stunde) durchgespült, bis kein Schwefel nachweisbar ist. Damit wird der mittlere Teil einer Adsorptionsröhre gefüllt, nochmals bei 250° mit obigen Gasen getrocknet, dann werden die Enden der Röhre verstopft. Weiterhin wird eine Hydrierröhre vorbereitet, die mit Quarzsplittern als Katalysator gefüllt, in einen elektrischen Ofen gesetzt und gleichfalls mit Stickstoff und Wasserstoff vorgespült wird. Bei der Probenahme wird durch die Adsorptionsröhre Gas, entsprechend etwa 150 mg Schwefel, mit einer Geschwindigkeit von 150 l/Std durchgeleitet, ohne 25° zu überschreiten. Nachdem man aus der Adsorptionsröhre mit 7 l Stickstoff in der Kälte die Luft, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid verdrängt und bestimmt hat, werden die elektrischen Öfen beheizt, und zwar für die Adsorptionsröhre auf 500° und für die dahintergeschaltete Hydrierröhre auf 1000°. 15 min Durchleiten von Wasserstoff mit 85 l Geschwindigkeit pro Stunde genügen im allgemeinen zur Desorption aus Silicagel und zur Hydrierung. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird in der nachfolgenden Waschflasche aufgefangen und mit Methylenblau bestimmt.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 734 (1949).

[2] Fogo, J. K., u. M. Popowski: Analytic. Chemistry **21**, 732 (1949); vgl. diese Z. **131**, 377 (1950).

[3] Analytic. Chemistry **20**, 512 (1948).

Der am Schluß folgende Strömungsmesser dient zur Geschwindigkeitsregelung. H. Zellner.

Chromatographische Untersuchung von Motorentreibstoffen. Ein Schema zur Prüfung auf 24 verschiedene Inhaltsstoffe wird von T. C. J. Ovenston[1] angegeben. Berücksichtigung finden (in Klammern die englischen Abkürzungen) N,N-Diphenylharnstoff (AC), N,N′-Diphenylharnstoff (CBAN), Carbazol (CBZ), Diamylphthalat (DAP), Dibutylphthalat (DBP), Diäthylenglykoldinitrat (DEGN), Diäthylphthalat (DEP), Dimethylphthalat (DMP), 2,4-Dinitrotoluol (DNT), Diphenylamin (DPA), Diphenylformamid (DPF), N-Nitrosodiphenylamin (DPN), N,N-Diphenylurethan (DPU), N,N′-Diphenyl-N,N′-diäthylharnstoff (EC), N,N′-Diphenyl-N,N′-dimethylharnstoff (MC), 1-Nitronaphthalin (MNN), Nitroglycerin (NG), 2-Naphthyl-methyläther (NME), N-Phenyl-N-benzylurethan (PBU), N-Nitroso-N-äthylanilin (PEN), N-Phenyl-N-äthylurethan (PEU), 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), N-(2-Tolyl)-urethan (TU)[2].

Apparatives und Arbeitstechnik. Zur Aufnahme des Adsorbens dienen gewöhnliche cylindrische Röhren von 25 cm Länge ohne Verengung, um ein glattes Herausdrücken der Säule zu ermöglichen. Die Röhre ist mittels eines Gummiringes in einem Vorstoß befestigt und ruht in letzterem auf einer Filterplatte. Das untere Ende des Vorstoßes kann, zweckmäßig durch Schliff, auf einer Saugflasche befestigt werden, deren seitlicher Stutzen ein Absaugen vom Grund der Säule her erlaubt. — Als *Adsorbens* dient dem Verfasser einheitlich ein Gemisch gleicher Teile eines besonders feinkörnigen Silika-Gels und von „Celite 535" bestimmter Lieferfirmen. Beide Stoffe wurden durch gleichartiges Erhitzen auf 120° aktiviert. Es wurde mit Säulen von 1 cm Weite und 15 cm Länge gearbeitet, wobei der letzteren Dimension keine allzu große Bedeutung zukommt. Dagegen ist die Genauigkeit des Durchmessers, auf den die Zahlenangaben des Untersuchungsschemas zugeschnitten sind, von weit größerem Einfluß. (Eine Abweichung des vorgeschriebenen Durchmessers von 10 auf 11 mm würde z. B. eine Änderung des Entwicklervolumens von 100 auf 121 ml erfordern.) — Das *Füllen* der Röhre soll durch Eintragen von Adsorbens in kleinen Anteilen, den ersten 2—3 cm hoch auf einen basalen Wattestopfen, erfolgen, worauf jeweils leicht angesaugt und nach Wiederaufheben des Vakuums die Pulveroberfläche plan geklopft wird. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Füllhöhe erreicht ist. — Als *Entwickler* dienen vornehmlich binäre Mischungen aus Petroläther (40—50°), Benzol (Qualität: „krystallisierbar") und Äthyläther. Der Petroläther soll in redestilliertem Zustand, der Äthyläther wasserfrei und frisch über Ätzalkali destilliert angewendet werden. — Zum eigentlichen *Nachweis* der Bestandteile dienen 5 Standardreagenzien. Es sind dies:

A: 0,5%ige Lösung von Kaliumdichromat in 60 Gew%iger Schwefelsäure; B: 0,5%ige Lösung von Kaliumdichromat in Wasser unter nachträglichem Überstreichen mit 90 Gew%iger Schwefelsäure; C: 1%ige Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure; D: 6 n Natronlauge; E: Bromkresolgrünlösung „B.D.H.". Die Reagenzien A—D sind für gewisse *Gruppen* von Verbindungen mehr oder weniger spezifisch. Als besonders zweckmäßige Anwendungsform empfiehlt der

[1] Analyst (Lond.) **74**, 344 (1949).

[2] Bezüglich der hier nicht berücksichtigten Fettbestandteile in den Treibstoffen ist auf eine frühere Arbeit desselben Verfassers [Analyst **73**, 616 (1948)] zu verweisen.

Verfasser, in Anlehnung an die sogenannte „Pinselmethode“ von ZECHMEISTER, eine kleine Pipette mit dem Reagens zu füllen, am einen Ende der *freigelegten* Säule beginnend, die Spitze langsam an dieser entlang zu führen und hierbei die Pipette frei auslaufen zu lassen. Es können auf diese Weise mit dem Reagens schmale und gleichmäßige Streifen erzeugt werden; nach Bedarf können auf der etwas gedrehten Säule auch weitere „Strichreaktionen“ mit anderen Reagenslösungen vorgenommen werden. Die Färbungen von 19 Treibstoffbestandteilen mit den Reagenzien A—D sind nachstehend tabelliert:

	Strichprobe mit			
	Reagens A	*Reagens B*	*Reagens C*	*Reagens D*
EC	rot	rot	farblos	farblos
MC	„	„	„	„
AC	blau	blau	„	„
CBAN	olivgrün	olivgrün	„	„
CBZ	grün	grün	„	„
DPA	blau	blau	„	„
DPU	farblos	blau, verblassend	„	„
PEU	rosa, verblassend	fuchsinrot „	„	„
PBU	farblos	„ „	„	„
TU	rosa, verblassend	„ „	„	„
NME	purpurbraun	purpurbraun	„	„
DPN	blau	blau	blau	„
PEN	goldgelb	goldgelb	blaßblau	„
DPF	blaßblaugrau	blaßblaugrau	farblos	„
DNT	farblos	farblos	„	blaßviolett nach blaßbraun
TNT	„	„	„	ziegelfarben
MNN	„	„	orangerot	farblos
NG	„	„	dunkelblau	„
DEGN	„	„	„	„

Das Reagens E dient zum speziellen Nachweis der Phthalsäureester, deren Erkennung mit anderen Reagenzien schwierig ist. Seine Anwendung kann, wie üblich, *unmittelbar* nach dem Auspressen der Säule erfolgen oder auch nach 10—15 min, wenn die Hauptmenge des Lösungsmittels verdunstet ist. Des unterschiedlichen Effektes wegen empfiehlt es sich, nach beiden Verfahren zu arbeiten. In jedem Falle wird ein himmelblauer Untergrund mit verschiedenen Abtönungen an den Stellen der Phthalesterzonen erhalten, deren Einzelheiten (gekürzt) in der folgenden kleinen Tabelle wiedergegeben sind:

Reagens E

nach Freilegung der Säule aufgetragen

sofort	*10 min*
Himmelblauer Untergrund, nach einigen Minuten verblassend, vor allem am vorderen, noch mehr am hinteren Rand der Zone.	Himmelblauer Untergrund, dunkelt nach und geht in einen grünlichen Ton über, ohne zu verblassen.
Optimale Beobachtungszeit nach 20 min, bei der der größte Teil der Zone durch eine grünliche Färbung (mit völlig verblaßten Rändern) gekennzeichnet ist.	Optimale Beobachtungszeit nach 10 min, bei der die Ränder der grünlichen Zone durch völlig entfärbte Streifen gekennzeichnet sind. *Empfindlicher* als bei sofortiger Entwicklung!

Unter Anwendung der hier genannten 5 Reagenzien wird ein Untersuchungsschema für beliebig viele simultane Inhaltsstoffe angegeben, das eine plangemäße Überprüfung von 4 (für die Phthalesteranalyse von 3 weiteren) chromatographischen Säulen vorsieht. Eine stark gekürzte und vereinfachte Form des Schemas (unter Beschränkung auf die Reagenzien A—D) findet sich nachstehend abgedruckt. Einzelheiten, ebenso der Modus zur Erfassung der *einzelnen Phthalsäureester* (DAP, DBP, DEP, DMP) sowie Bemerkungen zu einer *quantitativen Auswertung* müssen im Original eingesehen werden.

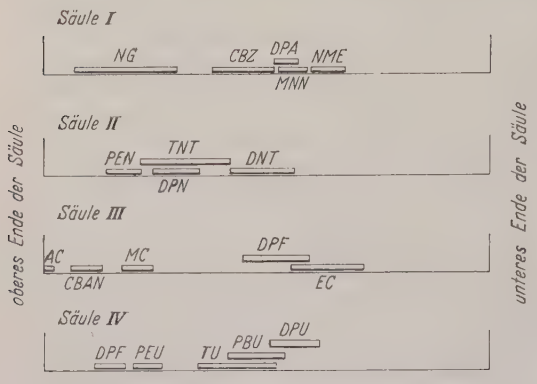


Abb. 1. Schema der chromatographischen Zonen.

Untersuchungsschema

Säule I	Säule II	Säule III	Säule IV
E[1]: 25 ml einer Mischung von 20% Benzol in Petroläther	E: 80 ml einer Mischung von 35% Benzol in Petroläther	E: 40 ml einer Mischung von 20% Äther in Petroläther	E: 40 ml einer Mischung von 0,25% Äther in Benzol
W[1]: 20 ml Petroläther	W: 20 ml Petroläther	kein Nachwaschen	W: 20 ml Petroläther
	(hierauf Herauspressen des Adsorbens)		
Reagens A für:	*Reagens A* für:	*Reagens A* für:	*Reagens A* für:
CBZ	PEN	AC	PEU[4]
DPA	DPN	CBAN	TU[4]
NME		MC	
Reagens C für:	*Reagens C für*:	(DPF)[5]	*Reagens B* für:
NG	DEGN[2]	EC	PEU
MNN	*Reagens D* für:	*Reagens D* (mit	TU
	TNT[3]	Überstrich A)	PBU
	DNT[3]	für: DPF	DPU

Die räumliche Anordnung der Zonen auf der Säule ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

R. Klockmann

[1] E = Entwickler, W = Nachwaschflüssigkeit.
[2] Komplikationen durch DEGN und NG, bezüglich anderer Zonen siehe Original.
[3] Reagens mit Aceton gesättigt.
[4] Identifizierungsreaktionen.
[5] Von schwacher Färbung.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Colorimetrische und fluorometrische Studien über die Borntraegersche Reaktion bei anthrachinonhaltigen Drogen wurden im Rahmen einer Nachprüfung von BERNARD V. CHRISTENSEN und ISMAIL A. ABDEL-LATIF[1] durchgeführt. Zweck der Arbeit war die Ermittlung des besten Verfahrens, der geeignetsten Reagenzien und organischen Lösungsmittel. Die Fluorescenz unter Ultraviolett-Bestrahlung der emodinhaltigen Drogen ist spezifisch und kann zu ihrer Identifizierung verwendet werden; sie ist auf die Anthrachinon-Derivate zurückzuführen und ist zu ihrer Auffindung geeignet.

Die Versuche bewiesen, daß die Alkali- der Säure-Hydrolyse vorzuziehen ist. Für die BORNTRÄGER-Reaktion ist alkoholische Kalilauge zu empfehlen. Die Reaktion wurde unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel (Äther, Petroläther, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, Äthylendichlorid und Tetrachlorkohlenstoff) an Sennablättern (Cassia acutifolia Delile) durchgeführt. Bestes Lösungsmittel ist Äther, hinsichtlich Haltbarkeit von Farbe und Fluorescenz eignet sich auch noch Amylalkohol. Ammoniakalische Ausschüttlungen wurden spektrophotometrisch untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß die verschiedenen Lösungsmittel die gleiche Art von Verbindung extrahieren, denn die Extinktionskurven im Bereich von 440—700 mμ zeigen den gleichen Verlauf. Bei 660—670 mμ besitzen alle Kurven ein Maximum, das aber nur bei Äther scharf ausgeprägt ist. Daher ist Äther auch in dieser Hinsicht das geeignetste Lösungsmittel. Vergleichsweise wurden andere Drogen der Emodingruppe auf ihr Verhalten im filtrierten UV während der Durchführung der BORNTRÄGERschen Reaktion gegen Senna geprüft.

Aloë (Kap-Varietät) und Aloin geben gelbe, Cascara hell-blaßrosa-gelbe Fluorescenz, während Rharbarber und Frangula (Rhamnus frangula) eine rosa Fluorescenz liefern, die ähnlich der von Senna ist, aber nicht so stark wie diese. Rohes Chrysarobin zeigt hellbraune Fluorescenz, Rumex und Rhamnus carthartica geben hellgrüne Fluorescenzen. Man kann also die einzelnen Drogen in Gemischen feststellen.

Führt man die BORNTRAEGERsche Reaktion an Sennablättern aus, so können an der Farbe des ammoniakalischen Auszuges noch 0,0004 g der roten Droge erkannt werden. In der Annahme eines 10%igen Anthrachinongehaltes der Drogen sind die betreffenden Verbindungen in einer Verdünnung von 1:25000 erfaßbar. Die Fluorescenz erlaubt nur einen weniger empfindlichen Nachweis: Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt hier 0,006 g der Droge, entsprechend einer Verdünnung von 1:1500 der aktiven Bestandteile. Die fluorescierenden Stoffe in den Emodin-Drogen sind sehr wahrscheinlich Oxyanthrachinonderivate mit Hydroxylgruppen in 1.8-Stellung. H. FREYTAG.

Über Analysengänge zur Ermittlung der in fester Form gehandelten Sulfonamide berichten W. HOFFMANN und G. WILKENS[2], nachdem bereits früher über die qualitative Analytik ausführlich berichtet wurde. Es wird über die neu aufgenommenen Präparate: p-Aminophenylsulfonthiocarbamid (Badional) Schmelzpunkt: 180°; Marfanilsalz des p-Aminophenylsulfon-thiocarbamids (Marbadal) Schmelzpunkt: 179—181°; 2-p-

[1] J. Amer. pharmaccut. Assoc. **38**, 487 (1949).

[2] Pharmazie **4**, 454 (1949).

Aminophenylsulfonamido-4-methyl-pyrimidin (Debenal-M) Schmelzpunkt: 233–234°; ein Kombinationspräparat aus Marbadal und Debenal-M (Supronalum); ein Kombinationspräparat aus 60% Marbadal und 40% Badional (M.B.-Puder); p-Aminophenylsulfon-guanidin (Sulfaguanidin, Resulfon, Ruocid) Schmelzpunkt: 189°, und 6-p-Aminophenylsulfonamido-2-4-dimethylpyrimidin (L 30, Elkosin) Schmelzpunkt: 240—242° berichtet. Der besprochene Analysengang ist nach demselben Schema aufgebaut, wie der frühere qualitative, d. h. das Sulfonamid wird durch verschiedene Reaktionen „eingekreist", bis es sich durch eine bestimmte Reaktion zu erkennen gibt. Im Gegensatz zu den üblichen Kationen-Trennungsgängen ist hier jede Reaktion mit einer neuen Substanzmenge durchzuführen. Um sich zu vergewissern, ob überhaupt ein Sulfonamid vorliegt, verfährt man nach Wojahn[1]. Der Analysengang eignet sich nicht zur auszugsweisen Wiedergabe, weshalb auf die Originalarbeit verwiesen sei. E. Baertich.

Die mikrochemische Identifizierung des Amidons wurde von R. C. Watson und M. J. Bowman[2] untersucht. Das 1930 entdeckte und in die Medizin als Analgeticum eingeführte Amidon (auch als Dolophin oder Methadon bezeichnet) kann leicht mikrochemisch identifiziert werden. Die Verfasser prüften 197 Reagenzien, darunter viele der allgemeinen Alkaloidreagenzien; davon gaben 43 krystalline Fällungen, die übrigen nur amorphe oder gar keine Fällungen mit Amidon. Die Verfasser wählten 3 Reagenzien aus, die genau bestimmte Krystalle von charakteristischen, zur Identifizierung geeigneten Formen geben: Palladiumchlorid, Kaliumferrocyanid, Bromwasser. Die mit den anderen Reagenzien erhaltenen Krystalle sind nicht typisch oder sie sind ähnlich den Krystallen aus anderen Alkaloidfällungen.

Die Prüfungen wurden in üblicher Weise auf dem Objektträger ohne Deckgläschen ausgeführt. Als Reagenslösungen dienen 1%ige Lösung von $PdCl_2 \cdot H_2O$ in 1 : 3 verdünnter Salzsäure, 5%ige wäßrige Lösung von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$, bzw. verdünntes Bromwasser.

Die Arbeit bringt Photographien der erhaltenen Krystallbilder sowie 2 Tafeln: I. Amidon-Reaktionen, die krystalline Fällungen geben; II. Mikrochemische Reaktionen von 34 Alkaloiden und synthetischen Arzneimitteln mit den 3 ausgewählten Reagenzien (besondere Krystallformen, nicht leicht mit denen des Amidons zu verwechseln).

A. Grohmann.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Capsaicin in Oleoresina capsici entwickelte Horace North[3]. Die Methode beruht auf der Blaufärbung, die das Capsaicin wie das Vanillin infolge der Anwesenheit einer Phenolgruppe in ähnlicher Stellung im Molekül liefert, wenn man auf beide eine Lösung von Phosphorwolfram-Phosphormolybdänsäure einwirken läßt. 5 ml einer 0,5 mg Vanillin enthaltenden Lösung sind

[1] Wojahn, Dtsch. Apotheker-Ztg. **57**, 239 (1942).
[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **38**, 369 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 934 (1949).

1,0 mg Capsaicin äquivalent. Vor jeder Bestimmung ist das Capsaicin rein zu isolieren, um den störenden Einfluß anderer phenolischer Substanzen auszuschalten. H. Freytag.

Über den pharmakochemischen Nachweis von Helleborus und Veratrum arbeitete Herbert Schindler[1]. Ältere Erkennungsreaktionen wurden überprüft, neue festgestellt und zur Aufnahme in das neue HAB vorgeschlagen. Zum Nachweis von Helleborus wird p-Dimethylaminobenzaldehyd-Schwefelsäure (Wasicky-Reagens) empfohlen. Zur Ermittlung von Helleboretin wird die Helleborus-Tinktur mit verdünnter Salzsäure und Wasser gekocht, bis sich ein dunkles Gerinnsel abscheidet. Nach dem Filtrieren wird es in Salpetersäure mit violetter Farbe gelöst. Veratrum album und Veratrum viride liefern mit Schindlerschem Reagens (45% Alkohol und konzentrierte Kalilauge) blauviolette Färbung (Opalescenzreaktion). Luminescenzanalytisch unterscheiden sich Helleborus- und Veratrum-Tinkturen durch das schmutzig-braungrüne Aussehen der ersteren, während diese intensiv violett und nach Laugenzugabe seegrün fluorescieren. Die Capillarbilder verhalten sich ebenso. Die Chlorzahlen nach J. Stamm[2] wurden bei Helleborus niger zu 7,65 bis 10,30 und für Veratrum album zu 5,00—5,60 ermittelt; die der Tinkturen liegen etwas höher. H. Freytag.

Die Bestimmung von Theobromin in Natriumsalicylat und Theobromin selbst war Gegenstand einer Untersuchung von C. W. Bell[3]. Nach einer Übersicht über die einschlägige Literatur und der Diskussion der Nachteile der jetzigen offiziellen Methode werden Analysenergebnisse nach dieser, nach der vom Verfasser vorgeschlagenen acidimetrischen Methode und nach einem modifizierten Kjeldahl-Verfahren[4] verglichen. Die Werte nach dem offiziellen Verfahren sind zu hoch, während die acidimetrische Methode Werte in enger Übereinstimmung mit den aus dem N-Gehalt berechneten liefert.

Ausführung der acidimetrischen Bestimmung; 1 g der bis zur Gewichtskonstanz bei 110° C getrockneten Probe von Theobromin-Natriumsalicylat (z. B. Diuretin) wird im 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 75 ml dest. Wasser und 40 ml etwa 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Man kocht 2—3 min, wäscht die Kolbenwandungen mit drei 15 ml-Portionen Wasser, kühlt rasch auf etwa 40° C ab und fügt 1 ml Phenolrotlösung zu. Sodann setzt man soviel 0,1 n NaOH-Lösung zu, daß die Lösung schwach alkalisch wird und gibt 0,1 n Schwefelsäure bis zur citronengelben Färbung zu. Hierauf versetzt man mit 35 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und titriert die freigesetzte Salpetersäure langsam, nahe dem Endpunkt tropfenweise, mit 0,1 n Natronlauge bis zur ersten bläulich-roten Färbung. 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung = 18,07 mg Theobromin. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Aneurin in pharmazeutischen Präparaten eignet sich nach R. Patrick und J. F. H. Wright[5] die Methode von W. T. M.

[1] Pharmazeut. Zentralhalle 88, 269 (1949).
[2] Pharmazia **1929**, Nr. 11/12.
[3] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **38**, 391 (1949).
[4] Bell, C. W.: J. amer. pharmaceut. Assoc. **34**, 238 (1945).
[5] Analyst (Lond.) **74**, 303 (1949).

Holman[1], die als Oxydationsmittel Quecksilber(II)-oxyd verwendet. Die Bestimmung wurde in Aneurintabletten, solchen, die die B-Gruppe der Vitamine enthielten, sowie in Konzentraten der Vitamine A, B_1, C und D in wäßrig-alkoholischer Lösung und in Granulaten, die neben den Vitaminen Schokolade, Malz und Vanillin enthielten, vorgenommen. Bei den Mischungen von Vitamin mit Zusatzstoffen wurde die Abtrennung des Aneurins durch Adsorption an synthetischem Zeolith nach N. Hochberg, D. Melnick und B. L. Oser [2]durchgeführt.

Zur Bestimmung von Aneurin in Lösungen und Tabletten wird 1 ml der Vitaminlösung, die soweit verdünnt wird, daß sie eine Konzentration von 0,5 bis 0,2 μg in 0,01 n Salzsäure enthält, in ein Stöpselglas von 25 ml gegeben, das Volum mittels 25%iger KCl-Lösung auf 7,5 ml gebracht und 1 ml einer 0,8%igen $HgCl_2$-Lösung zugegeben und geschüttelt. Nach Zugabe von 4 ml 0,04 n Kalilauge wird erneut durchgemischt (eine gute Durchmischung vor und nach Zugabe des Alkalis ist notwendig). Dann wird das Gefäß im Wasserbad 15 min auf 40° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Volum mittels Aceton auf 25 ml gebracht und die Fluorescenz der Lösung gegen eine Standardlösung von 1-Methyl-5-amino-acridinhydrochlorid gemessen.

Zur Bestimmung von Aneurin in Präparaten, die Zusätze oben genannter Stoffe enthalten, erhitzt man eine Durchschnittsprobe, die ungefähr 10 μg des Vitamins enthält, am Rückflußkühler mit 150 ml 0,05 n Schwefelsäure für die Dauer von 30 min; dann wird der p_H-Wert der Lösung mittels 1,8 m Natriumacetatlösung auf 4,0—4,5 eingestellt. Nun verdünnt man auf 200 ml und erhitzt erneut unter Rückfluß 30 min mit Tetrachlorkohlenstoff, um Vitamin A-Konzentrat, Kakaofett und Vanillin zu entfernen. Von der wäßrigen Schicht werden hierauf 50 ml zentrifugiert. Zur nun folgenden Adsorption an Zeolith wird zunächst dieses fein gemahlen und gesiebt und die Siebfraktion 44—85 B.S.S. verwendet. Das Adsorptionsrohr wird mit Chromsäurelösung vollkommen entfettet, gespült, getrocknet und mit einem Glaswollestopfen am unteren Ende versehen. In das Rohr wird das Zeolith sorgfältig eingebracht, wobei starkes Zusammenpressen vermieden werden soll, und solange mit Wasser gewaschen, wird, bis die Flüssigkeit klar entfließt; dann werden 50 ml heiße 3%ige Essigsäure und weiterhin 100 ml 25%ige KCl-Lösung in 0,1 n Salzsäure (etwa 3 Tropfen pro Sekunde) solange durchfließen gelassen, bis in der KCl-HCl-Lösung auf Zusatz von Alkali kein Niederschlag mehr auftritt. Man benötigt ungefähr 250 ml der 3%igen Essigsäure und 500 ml der KCl-Lösung). Zur Bestimmung des Aneurins werden nun 50,0 ml der zentrifugierten klaren Lösung mit einer Geschwindigkeit von 3 Tropfen je Sekunde bei Zimmertemperatur durch die Adsorptionsröhre geschickt. Nach Erhitzen des Rohres durch einen Dampfstrom (Dampfmantel) wird das Rohr mit heißem Wasser gefüllt, das man nach ½ min langer Einwirkung rasch wieder abzieht. Dieser Prozeß wird dreimal wiederholt. Dann wird das Aneurin unmittelbar mit 40 ml einer heißen 25%igen KCl-Lösung in 0,1 n Salzsäure eluiert. Das Eluat wird mit 50 ml Wasser verdünnt. 5,0 ml dieser Lösung werden mit 0,1 n Kalilauge (gegen Methylrot) als Indicator titriert; es werden z. B. v ml. Alkali benötigt. Weitere 5,0 ml der Lösung werden in ein Stöpselglas gegeben und mit (4,9 — v) ml einer 25%igen KCl-Lösung und 1 ml 0,8%iger $HgCl_2$-Lösung versetzt. Nach gutem Mischen fügt man (v + 1,6) ml 0,1 n KOH-Lösung zu, mischt erneut und verfährt weiter wie bei Untersuchung der Lösungen und Tabletten. E. Baertich.

[1] Biochem. J. **38**, 388 (1944).
[2] Cereal Chem. **22**, 83 (1945).